o-Chinon und o- und p-Chinonimine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1905 von

Adolf Pfannenstiel
aus Regenstauf.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1905.

o-Chinon und o- und p-Chinonimine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1905 von

Adolf Pfannenstiel
aus Regenstauf.

München.
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1905.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0044

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, dem Vorstande dieses Institutes, Herrn Professor Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das Interesse, das er meinen Studien entgegenbrachte, meinen besten Dank auszusprechen. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Richard Willstätter, auf dessen Veranlassung und unter dessen spezieller Leitung diese Arbeit entstanden ist, danke ich gleichfalls herzlichst für die aufserordentliche Liebenswürdigkeit, mit der er mir jederzeit in Rat und Tat zur Seite stand.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Einleitung	9
II. Theoretischer Teil	18
A) Nachweis der Bildung chinoider Verbindungen durch Reaktionen	18
B) Methode des direkten Nachweises von Chinoiden	20
C) Spezieller theoretischer Teil der p-Chinoide	24
D) Spezieller theoretischer Teil der o-Chinoide	27
III. Experimenteller Teil	31
A) Parachinoide	31
B) Orthochinoide	45

I. Einleitung.

Kekulé hat durch seine Theorie der Atomverkettung in Kohlenstoffverbindungen und namentlich durch seine Auffassung von der Konstitution des Benzolmoleküles die Grundlage für die Bestimmung der Molekularstruktur organischer Körper geschaffen. Diese ist eine der wichtigsten Aufgaben der chemischen Forschung geworden, seit durch unzählige Untersuchungen eine Abhängigkeit aller Eigenschaften von der Konstitution sichergestellt worden ist.

Ein besonders interessantes Problem in bezug auf den Zusammenhang zwischen Konstitution und Eigenschaften der Verbindungen betrifft die Abhängigkeit der Farbe und des Färbevermögens von der Molekularstruktur.

Otto N. Witt[1]) war der Erste, der aus dem Auftreten von Farbe bei den einfachsten aromatischen Verbindungen gesetzmäfsige Beziehungen abgeleitet hat. Er hat gezeigt, dafs der Eintritt gewisser Atomgruppen in das Molekül, z. B. das des Benzols, das Auftreten von Farbe bedingt oder wenigstens vorbereitet. Diesen Gruppen hat er die Bezeichnung Chromophore gegeben, während er die Körper, die sie enthalten, selbst Chromogene genannt hat. Letztere sind zum Teile farblos oder schwach gefärbt, werden aber durch den Eintritt von Radikalen basischer oder sauerer Natur, also beispielsweise der Amido- oder Hydroxylgruppe, zu Farbstoffen. Solchen salzbildenden Gruppen, die zugleich farbverstärkend wirken, hat Witt[2]) den Namen Auxochrome gegeben.

Ferner hat sich schon bei diesen Untersuchungen das Vorhandensein von Doppelbindungen im Chromophor als ein wesentlicher

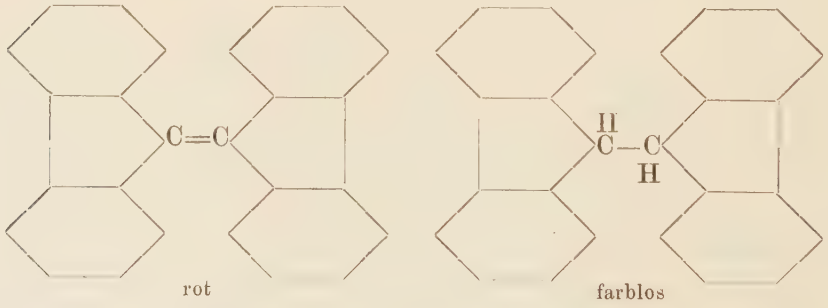
1) Ber. d. D. chem. Ges. 9, 522 (1876).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 325 (1888).

Faktor für das Zustandekommen der Farbe erwiesen. Als ein Beispiel dafür sei das von F. Sachs und H. Barschall[1]) erhaltene Triketopentan genannt, eine Verbindung, deren orangerote Farbe, bedingt durch die Häufung der als Chromophor erkannten Gruppe C=O, mit der Theorie Witts in gutem Einklang steht. Die genannten Autoren haben nun durch Addition von Wasser, die bei diesem Triketon freiwillig erfolgt, einen absolut farblosen Körper erhalten, dessen Konstitution:

$$CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C(OH)_2C—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$$

sich von der des ursprünglichen Körpers nur durch die Lösung einer Doppelbindung unterscheidet.

Noch deutlicher tritt der Einfluſs der doppelten Bindung bei den gefärbten Kohlenwasserstoffen zutage. De la Harpe und van Dorp[2]) haben durch Oxydation von Fluoren mit Bleioxyd eine rot gefärbte Substanz erhalten, die Gräbe[3]) näher untersucht hat und die als Dibiphenylenäthen zu bezeichnen ist. Durch Reduktion geht der gefärbte Kohlenwasserstoff in das vollkommene farblose Dibiphenylenäthan über. Eine vergleichende Nebeneinanderstellung der Strukturbilder beider Körper ergibt als einzigen Unterschied die Differenz eine Doppelbindung:



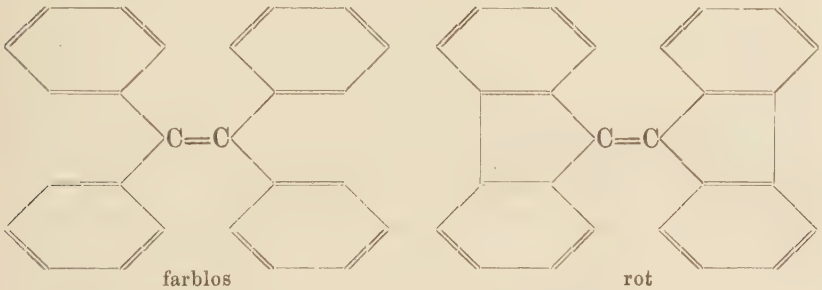
rot farblos

In der Tat hat sich als gemeinsames Merkmal aller gefärbten Körper ergeben, daſs in ihnen ein eigentümlicher ungesättigter Zustand besteht, der durch Reduktion zwar in den gesättigten übergeführt

1) Ber. d. D. chem. Ges. 34, 3047 (1901).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 8, 1048 (1875).
3) Ber. d. D. chem. Ges. 25, 3146 (1892).

wird, sich aber von dem gewöhnlichen Charakter der Athylene dadurch unterscheidet, dafs seine Bildungstendenz gröfser ist als die des gesättigten: die durch Reduktion aus den Farbstoffen erhaltenen ungefärbten Leukoverbindungen (λευκός weifs) gehen durch Oxydation leicht — manche schon durch den Luftsauerstoff — wieder in die gefärbte Form über.

Natürlich bedingt die Doppelbindung allein noch keine Färbung, auch dann nicht, wenn sie in einem Chromophor auftritt, das mit einem System von Gruppen kombiniert ist, die, wie z. B. Arylradikale in schon gefärbten Grundsubstanzen erfahrungsgemäfs Farbvertiefung hervorrufen. Ein Beispiel dafür ist das farblose Tetraphenylaethylen:



farblos rot

Die rote Farbe des schon oben erwähnten Kohlenwasserstoffes von de la Harpe und van Dorp, der, wie ein Vergleich der beiden Formelbilder ergibt, bei gröfster Ähnlichkeit in der Konstitution sogar die gleiche Anzahl von Doppelbildungen aufweist, ist also nicht lediglich dem Chromophor C=C zuzuschreiben, sondern mufs noch durch andere Umstände bedingt sein. Man kann sich die Vorstellung bilden, die Färbung bei dem Dibiphenyläthen sei in der innigeren Verkettung der Doppelbindungen zu suchen, oder mit anderen Worten mit einer gewissen Hemmung der Bewegungsfreiheit der einzelnen mit dem Chromophor verbundenen Gruppen in Zusammenhang zu bringen.

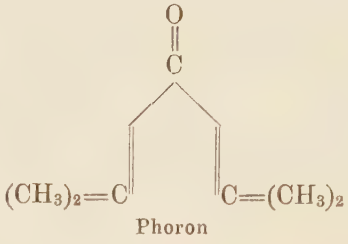
Letztere Vorstellungen sind insbesondere für die von Thiele[1]) vor fünf Jahren entdeckten Fulvene geeignet. Neben dem Chromophor C=C enthalten diese einen unbweglichen Fünfring, dessen Doppelbindungen überdies an bestimmte Orte gebannt sind. Die Fulvene sind intensiv rot gefärbt und bilden, wie Thiele sagt, „einen interessanten Beweis dafür, dafs die Färbung organischer Verbindungen im wesentlichen durch die Art der Anordnung von Doppelbindungen

1) Ber. d. D. ch. Ges. 33, 666 (1900).

bedingt ist. Sie ist hier ganz ähnlich wie in den Chinonen und dem ebenfalls gelben Phoron".

Ein Blick auf die Konstitutionsformeln wird dies unmittelbar ersichtlich machen:

Fulven



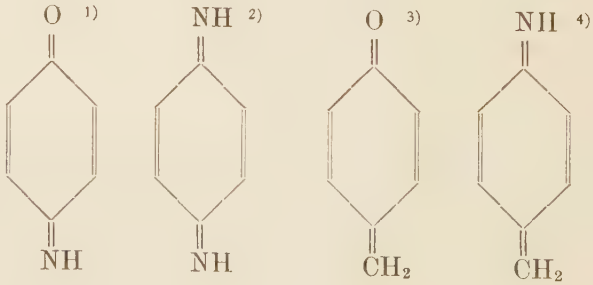
Phoron

Chinon

Die Para-Chinone gelten als Muttersubstanzen einer grofsen Reihe von Farbstoffen und beanspruchen deshalb das gröfste theoretische Interesse. Nietzki[1]) macht sogar den Versuch, auch die Azokörper auf sie zurückzuführen. Ist diese Annahme auf Grund einzelner Tatsachen, namentlich der bekannten Benzidinumlagerung auch nicht kurzweg von der Hand zu weisen, so „gehört sie", wie er ausdrücklich betont, doch „in das Gebiet der Hypothese und kann nur als Versuch betrachtet werden, sämtliche Farbstoffe unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt zu bringen".

Anders verhält es sich mit den Indophenolen, Indaminen, Azinen, Oxazinen, Thiazinen und endlich den eigentlichen Anilinfarbstoffen, den Derivaten des Triphenylmethans. Für alle diese sind experimentelle Anhaltspunkte erbracht, dafs sie Chinoide sind, und sich von einem der nachstehenden vier Typen ableiten:

1) Chinonimin
2) Chinondiimin
3) Methylenchinon
4) Methylenchinonimin

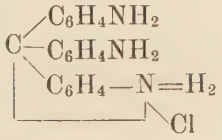


1) Chemie der organischen Farbstoffe 4. Auflage pag. 12.

War der Beweis der chinoiden Struktur bei den Indophenolen und Indaminen verhältnismäfsig leicht, so gestaltet er sich bei den Triphenylmethanderivaten zu einem schwierigen Problem, das erst in jüngster Zeit durch die Arbeiten A. von Baeyers und V. Villigers[1]) der Lösung bedeutend näher gebracht worden ist. Ein kurzer Rückblick auf die historische Entwicklung der viel umstrittenen Frage nach der Konstitution dieser Farbstoffe wird diese Schwierigkeiten darlegen.

A. W. Hofmann[2]) begann 1862 die wissenschaftliche Untersuchung des seit 1859 technisch hergestellten Fuchsins. Er hatte unter anderem schon die Diazoverbindung des Paraleukanilins in Form ihres explosiven Platinsalzes in Händen, die später Caro und Wanklyn[3]) durch Kochen mit Wasser in das Aurin verwandelten, das sie als die dem Rosanilin entsprechende Oxyverbindung erkannten. Emil und Otto Fischer[4]) erhielten im Jahre 1876 durch Reduktion jener Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol Triphenylmethan.

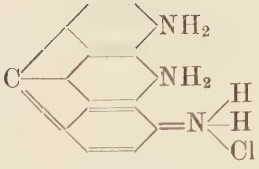
Nachdem schon Gräbe und Liebermann[5]) im Jahre 1867 auf Grund der an Chinon erinnernden leichten Reduzier- und Oxydierbarkeit die Ansicht ausgesprochen haben, dafs dem Fuchsin eine chinonartige Konstitution eigen sei, stellten Emil und Otto Fischer[6]) nach Ermittlung der Parastellung der Amidogruppen zum Methankohlenstoffatom[7]) folgende Formel auf:



Nietzki[8]) gab dann, der neuen von Fittig stammenden Auffassung des Chinons als Diketon entsprechend, der Formel die Gestalt, in der sie heute allgemein gebraucht wird:

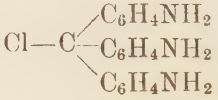
---

1) Ber. d. D. ch. Ges. 35. 1189, 3013; 36. 2774; 37. 597, 2848.
2) cf. Jahresberichte 1862; 347.
3) Journal f. prakt. Chemie 100; 49. (1867).
4) Ann. 194, 274.
5) Ber. d. D. ch. Ges. 1. 106; vergl. auch Gräbe und Caro, Ann. 179, 184.
6) und 7) Ber. 13. 2204.
8) Chemie der organischen Farbstoffe; 4. Auflage pag. 120.



In dieser Formel ist zuerst die Idee ausgedrückt, dafs Fuchsin seine Farbe den chinonartigen Doppelbindungen verdankt.

Die Theorie von der chinoiden Struktur des Fuchsins und ähnlicher Farbstoffe fand nun bei ihrer Übereinstimmung mit allen bekannten Tatsachen überall Aufnahme und es schien, als ob die Frage schon endgültig gelöst sei, als Rosenstiehl[1]) eine wesentlich andere Ansicht entwickelte. Er beobachtete, dafs Fuchsin noch drei weitere Moleküle Chlorwasserstoff addiert und dies deutete er dahin, dafs dem Farbstoff die Konstitution eines Salzsäureesters des Triphenylcarbinols zukomme, entsprechend der Formel:

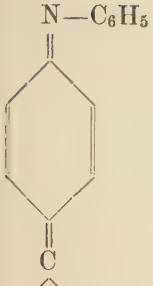


Nachdem E. Fischer und W. L. Jennings[2]) an dem Hydrocyanrosanilin, das sie unzweifelhaft als Derivat des Triphenylacetonitrils charakterisierten, gezeigt hatten, dafs es ganz andere Eigenschaften als das Carbinolchlorid besitzt, was bei der ausgesprochenen Ähnlichkeit analog konstituierter Cyan- und Chlorverbindungen unmöglich ist, fand die Auffassung Rosenstiehls nur vorübergehend Anhänger, dagegen hat die chinoide Theorie von Nietzki fast allgemein Annahme gefunden.

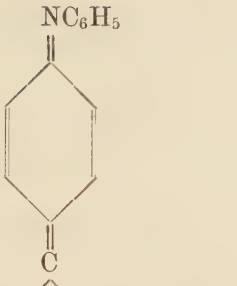
In der jüngsten Zeit ist dann die Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe in ein neues Stadium getreten. A. von Baeyer und V. Villiger[3]) haben nämlich vor zwei Jahren die wichtigsten Derivate des hypothetischen Diphenylmethylenchinonimines dargestellt, von denen die am Stickstoff phenylierten:

---

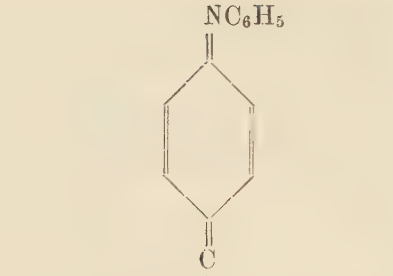
1) Bull. de la soc. ch. de Mulhouse LXIII 1893 pag. 195.
2) Ber. d. D. ch. Ges. 26, 2221 (1893).
3) Ber. d. D. chem. Ges. 37. 597, 2818 (1904).



Fuchson-phenylimin



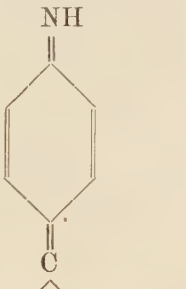
Phenylaminofuchson-phenylimin



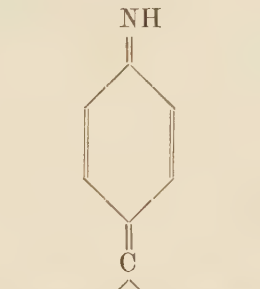
Diphenylaminofuchson-phenylimin

beständig sind, die anderen:

Fuchsonimin



Aminofuchsonimin



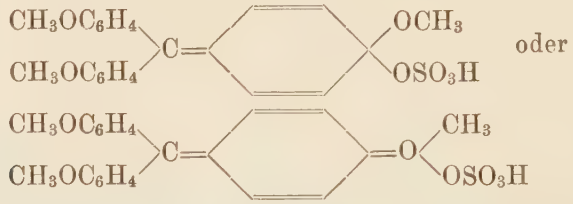
Diaminofuchsonimin

teils Polymerisation erleiden, teils nur kurze Zeit in indifferenten Lösungsmitteln existieren.

Damit war der chinoiden Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe eine bis dahin fehlende experimentelle Grundlage geben. v. Baeyer[1]) hat aber dann veranlafst durch schon früher gemachte Beobachtungen bei der Salzbildung des Trianisylcarbinols die Theorie weiter entwickelt und gelangt zu dem Schlusse, dafs in den Farbsalzen des Triphenylmethans eine chinoide Gruppe nicht notwendig angenommen werden mufs. v. Baeyers Ideengang hierbei ist kurz folgender: Trianisylcarbinol bildet mit Schwefelsäure ein Salz, das so intensiv gefärbt ist, wie die eigentlichen Farbstoffe der Triphenylmethanreihe. Nun kann aber diesem Sulfat eine chinoide Struktur nur dann eigen sein, wenn bei seiner Bildung entweder eine Abspaltung von Methylalkohol

1) Ber. d. D. ch. Ges. 38, 569, 1156 (1905).

stattfindet oder wenn man an eine ähnliche Konstitution denkt, wie Kehrmann sie für das Azoxoniumbromid aufstellt:

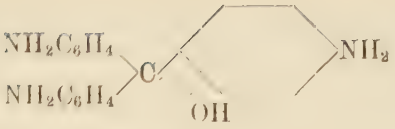


Das Experiment hat ergeben, dafs Formel I nicht in Betracht kommen kann, da eine Abspaltung von Holzgeist niemals eintrat. Dafs auch Formel II auszuschalten ist, hat v. Baeyer an dem Sulfat des Trijodtriphenylcarbinols dargetan. Bei diesem Salz, das dem Fuchsin aufserordentlich ähnlich ist, ist die Schreibweise II eine Unmöglichkeit; aber auch die chinoide trifft nicht zu, da die von ihr geforderte leichte Abspaltung von Jodwasserstoff unterblieb. Nachdem so für die Salze des Trianisylcarbinols und des Trijodtriphenylcarbinols bewiesen ist, dafs sie eine chinoide Gruppe nicht enthalten können, ist bei ihrer grofsen Ähnlichkeit mit den Farbsalzen der Triphenylmethanreihe die Annahme, dafs auch diesen eine chinoide Konstitution nicht zukommt, höchst wahrscheinlich. v. Baeyer kommt so zu dem Schlufs, dafs für die Formel von Rosenstiehl gewichtige Gründe sprechen. Während aber Rosenstiehl in den Triphenylmethanfarbstoffen einfach Ester eines tertiären Alkohols sieht, fafst sie v. Baeyer als Salze auf, die ihre Salznatur den basischen Eigenschaften des Kohlenstoffes verdanken, wie sie in dem mit metallischen Eigenschaften ausgestattetem Triphenyl in Erscheinung treten. Eine besonders wichtige Stütze dieser Ansicht bildet die Stärke der Basicität der Farbbasen, die bei Zugrundelegung der chinoiden Struktur gar nicht verständlich wäre, da Willstätter[1]) die Chinonimine als schwache Basen erkannt hat.

v. Baeyer und Villiger bezeichnen die gefärbten Derivate des Triphenylmethans als Carboniumsalze. Die von ihnen dargestellten Fuchsonimine, die nach dem Gesagten nicht die wahren Farbbasen sein können, erhalten eine doppelte Carboniumbindung, welche durch Säuren gesprengt wird, wobei intermediär die wahren Farbbasen entstehen, die dann sofort die gefärbten Carboniumsalze bilden. Folgende Formeln sollen das veranschaulichen:

1) Ber. d. D. ch. Ges. 37. 1494 (1904).

Diaminofuchsonimin
(Pseudobase des Fuchsins)



Triaminophenylcarbinol
(wahre Farbbase des Fuchsins)

Fuchsin

Die Fuchsonimine selbst sind also Pseudobasen der Triphenylmethanfarbstoffe.

Eine ähnliche Rolle wie diesen Derivaten des Methylenchinonimines bei den Anilinfarbstoffen kommt vielleicht den Chinoniminen der Benzolreihe bei den gefärbten Produkten zu, die C. Wurster[1]) bei der Oxydation von alkylierten Paradiaminen in sauerer Lösung erhielt. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung und Untersuchung der einfachsten Benzolchinone und ihrer Abkömmlinge und ist in der Absicht unternommen der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe eine breitere Grundlage zu geben.

1) Ber. d. D. ch. Ges. 12. 1810.

II. Theoretischer Teil.

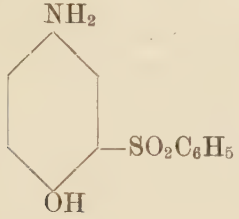
A) Nachweis der Bildung chinoider Verbindungen durch Reaktionen.

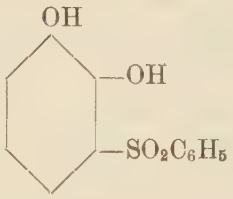
Hydrochinon geht bei der Oxydation bekanntermafsen in Chinon über. Die Para-amine und Para-aminophenole, dann die Ortho-diamine und Ortho-diphenole geben ebenfalls monomolekulare Oxydationsprodukte, die um zwei Atome Wasserstoff ärmer sind. Alle diese Körper besitzen jedoch eine so grofse Reaktionsfähigkeit, speziell eine Neigung zur Polymerisation, dafs ihre Isolierung bei den gewöhnlichen Arbeitsmethoden unmöglich war. Man mufste sich, bis im vorigen Jahre R. Willstätter und E. Mayer[1]) zuerst die Darstellung des kristallisierten Chinondiimines gelang, darauf beschränken, die primäre Entstehung dieser unbeständigen Körper, deren Existenz in fester Form man bezweifelte, durch Reaktionen festzustellen.

Ein oft anwendbares Reagens auf solche Chinonderivate verdanken wir O. Hinsberg.[2]) Er hat gefunden, dafs Benzolsulfinsäure mit Körpern von chinoider Konstitution — von ihm kurz Chinoide genannnt — Additionsprodukte bildet, die sich als Diphenylsulfonabkömmlinge charakterisieren. Die Reaktion stellte er entweder so an, dafs er eine frisch bereitete Lösung des Oxydationsproduktes mit Benzolsulfinsäure behandelte oder den aromatischen Körper bei Gegenwart dieser Säure oxydierte. Er hat durch Darstellung solcher Additionsprodukte aus oben genannten Typen aromatischer Verbindungen bewiesen, dafs sie primär Chinoide geben. Als Beispiel seien ange-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1494 (1904).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 27, 3289; 28, 1315; 29, 2020, 2023; 30, 2803.

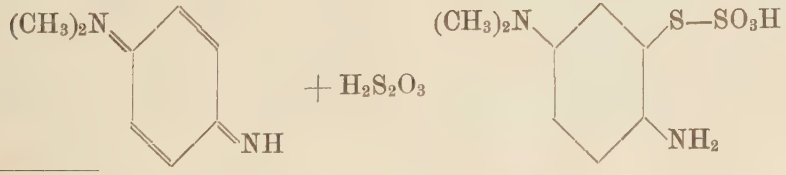
führt das Aminooxydiphenylsulfon aus p-Chinonmonimin und das o-Dioxydiphenylsulfon aus o-Chinon.





Tiefgefärbte salzartige Verbindungen von Chinoniminen erhielt C. Wurster[1]) schon vor 26 Jahren durch Oxydation von alkylierten p-Phenylendiaminen in sauerer Lösung mittelst Brom oder Ferricyankalium. Beim Alkalischmachen resultierte jedoch immer die ursprüngliche Base. A. Bernthsen[2]) hat diese merkwürdigen Körper in seinen schönen Untersuchungen über Methylenblau zuerst als Chinonderivate interpretiert und dem Dimethylsalz folgende Formel gegeben:

Die chinoide Struktur dieser Körper schliefst Bernthsen namentlich aus ihrer Fähigkeit, nach Art der Chinone gewisse Addenten unter Bildung aromatischer Substanzen aufzunehmen. Eine besondere Bedeutung hat das Additiosprodukt des Wurster'schen Körpers mit Thioschwefelsäure erlangt. Diese Dimethyl-p-phenylendiaminthiosulfosäure spielt eine durch Bernthsens Untersuchungen klargelegte wichtige Rolle bei der Fabrikation von Methylenblau.



1) Ber. d. D. chem. Ges. 12; 526, 1803, 2072 (1879).
2) Ann. d. Ch. 230, 73, 211; 251, 1.

Eine Reaktion, die das intermediäre Auftreten von Chinoniminen beweist, ist ferner die Bildung der Indamine von Nietzki[1]) und der Indophenole von Witt[2]). Diese Körper entstehen bei der Oxydation eines Gemisches von Phenylendiamin mit Anilin bzw. mit Phenol und sind p-Amino- oder p-Oxy-phenylchinondiimine. Diese von Nietzki angenommene Konstitution erfuhr durch die von R. Willstätter und E. Mayer[3]) ausgeführte Kondensation von Chinondiimoniumchlorid mit Anilin und Phenol eine elegante Bestätigung.

B) Methode des direkten Nachweises von Chinoiden.

Die Isolierung der monomolekularen Chinonabkömmlinge, obwohl schon häufig versucht, ist, wie schon eingangs angedeutet, stets an deren Unbeständigkeit gescheitert. R. Willstätter und E. Mayer gebührt nun das Verdienst, die Bedingungen erkannt zu haben, unter denen diese Körper entstehen und existieren können. Die Erfahrungen, welche R. Willstätter und E. Mayer bei dem Chinondiimin, das sie zuerst in Kristallen erhielten, gemacht haben, lassen sich dahin zusammenfassen, dafs schon bei seiner Darstellung alle schädlichen Einflüsse vermieden werden müssen. Wasser und Alkohol sind bei der ganzen Operation absolut auszuschliefsen, da schon Spuren dieser Körper das primäre Oxydationsprodukt zerstören. Als Lösungsmittel können nur solche von indifferenter Natur in Betracht kommen, deren Siedepunkt möglichst niedrig liegt, da die Zersetzlichkeit der in Frage kommenden Körper bei höherer Temperatur noch bedeutend gröfser ist. Am besten eignet sich Äther, der mittelst Natriumdrahtes absolut wasser- und alkoholfrei gemacht worden ist. Bei genauester Beachtung dieser Vorsichtsmafsregeln ist es R. Willstätter und E. Mayer gelungen, das Chinondiimin in Kristallen zu erhalten, obgleich die Eigenart ihrer Methode zwei Faktoren einschliefst, welche die Isolierung in so hohem Mafse erschweren, dafs ihr schliefsliches Gelingen einen Triumph der Experimentierkunst bedeutet. R. Willstätter und E. Mayer haben nämlich Chinondichlordiimin mittelst ätherischer Chlorwasserstoffsäure reduziert und das Imin aus seinem so erhaltenen Chlorhydrat durch Ammoniak frei gemacht. Die Tatsache, dafs Chinondiimin gegen Säuren und Alkalien

1) Ber. d. D. chem. Ges. 16, 464.
2) Journ. of the chem. Ind. 1882.
3) Ber. d. D. chem. Ges. 37; 1494 (1904).

äufserst empfindlich ist, erhöht die Schwierigkeit der Isolierung bei obiger Methode in hohem Grade.

Nachdem einmal durch diese Untersuchungen von R. Willstätter und E. Mayer die Eigenschaften des Chinondiimines, insbesondere seine Unbeständigkeit gegen Wasser und Alkohol bekannt geworden sind, ist es ein Leichtes gewesen, eine Methode ausfindig zu machen, welche die Darstellung der äufserst reaktionsfähigen Chinoide durch direkte Oxydation der aromatischen Körper ermöglicht. Sie besteht in der Einwirkung von Silberoxyd[1]) auf die absolut wasser- und alkoholfreie ätherische Lösung der Base. Das Silberoxyd kann entweder trocken angewandt werden oder noch besser in der feinverteilten flockigen Form, wie es durch Fällen von Silbersalzlösungen erhalten wird. Man verfährt bei seiner Präparierung dann so, dafs man nur einen ganz geringen Überschufs von Alkali zur Fällung benutzt und diesen durch so oft wiederholtes Dekantieren mit viel Wasser entfernt, bis die alkalische Reaktion vollständig verschwunden ist. Das nach dem Abgiefsen noch anhaftende Wasser wird nun durch öfteres Durchschütteln mit völlig trockenem Aceton verdrängt und dieses endlich durch Äther von der mehrerwähnten Beschaffenheit ersetzt. Die ganze Operation führt man am besten in einer gutschliefsenden Stöpselflasche aus. Zu erwähnen bleibt noch, dafs sich bei der Ausführung der Oxydation ein Zusatz von frisch ausgeglühtem Natriumsulfat zum Silberoxyd behufs Bindung des dabei entstehenden Wassers als zweckdienlich erwiesen hat.

E. v. Bandrowski[2]) ist dieser einfachen Methode bei der Oxydation von p-Oxydiphenylamin am nächsten gekommen. Er oxydierte nämlich eine Lösung der genannten Base in Benzol mit Quecksilberoxyd und erhielt so das Phenylchinonmonimin. Allein dieser Versuch ist vereinzelt geblieben und gerade in einem Falle angewendet worden, wo die relativ hohe Beständigkeit des Oxydationsproduktes keine besondere Arbeitsmethode erheischte, wie die von dem gleichen Forscher[3]) durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung erzielte Darstellung des Diphenylchinondiimines beweist. Dafs E. v. Bandrowski bei der Anordnung des Versuches nicht von einer bestimmten allgemeinen Idee geleitet worden ist, geht übrigens wohl am sichersten daraus hervor, dafs er p-Phenylendiamin nicht auf

1) Bei der geringen Affinität des Silbers zum Sauerstoff schien dessen Oxyd besonders geeignet.

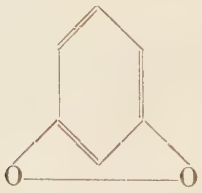
2) Monatsh. 9, 134.

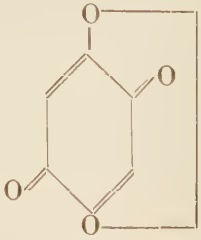
3) Monatsh. 7, 375.

gleiche Weise zu oxydieren versuchte, obgleich er das Chinondiimin isolieren wollte.

Die oben beschriebene Methode ist von R. Willstätter und L. Kalb[1]), welche die Oxydationsfähigkeit zu chinoiden Verbindungen bei Derivaten des Benzidins untersuchten, weiter ausgearbeitet worden. Willstätter und Kalb verwendeten an Stelle des Silberoxydes, dessen Herstellung in der besonders wirksamen fein verteilten Form eine umständliche und zeitraubende Arbeit ist, mit gutem Erfolge trockenes Bleisuperoxyd, das neben der gröfseren Billigkeit noch den nicht zu unterschätzenden Vorteil bequemer Handhabung bietet, ohne in der Wirksamkeit — mit Ausnahme eines einzigen später zu erwähnenden Falles — dem Silberoxyd nachzustehen. R. Willstätter und L. Kalb haben mit Hilfe der Bleisuperoxydmethode zuerst das Diphenol zu dem Diphenochinon oxydiert, das in prächtigen chromsäureähnlichen Spiefsen oder gelben Nädelchen kristallisiert. Auch Benzidin wird durch Bleisuperoxyd in ein um zwei Atome Wasserstoff ärmeres Oxydationsprodukt übergeführt, das jedoch nach Privatmitteilungen von R. Willstätter und L. Kalb ein Diaminoazodiphenyl ist, also durch Polymerisation des zunächst gebildeten Diphenochinondiimines entstanden ist.

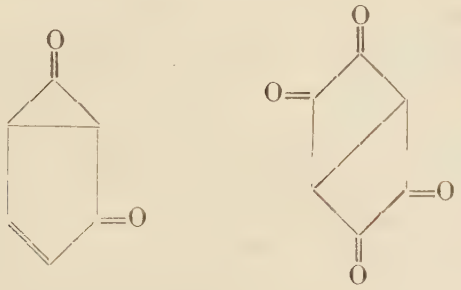
Die Bedeutung der geschilderten Methode liegt nun darin, dafs bei ihr eine sofortige Polymerisation der primär entstehenden Chinoide hintangehalten wird und damit deren direkter Nachweis ermöglicht ist, auch wenn sie noch so unbeständig sind. Mit ihrer Hilfe kann ferner die Frage, ob ein aromatischer Körper überhaupt imstande ist, in eine chinonähnlich konstituierte Verbindung überzugehen, leicht und sicher entschieden werden. Die Versuche haben nämlich ergeben, dafs Oxydation nur dann eintritt, wenn das zu erwartende Chinoid gemäfs der von Fittig vorgeschlagenen Auffassung der Chinone als Diketone formuliert werden kann. Bei Resorcin und 1,4-Dioxychinon, deren Oxydationsprodukte als Chinoide nur formuliert werden könnten, entweder unter Zugrundelegung von Superoxydformeln nach der Anschauung Gräbes:





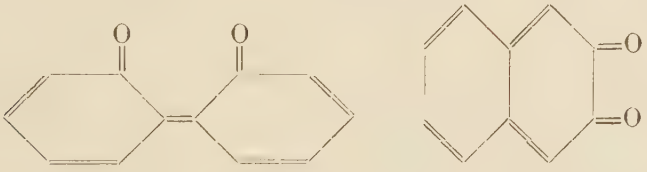
1) Ber. d. D. chem. Ges. 38, 1233 (1905).

oder unter Annahme von diagonalen Bindungen:



hat keine Oxydation stattgefunden.

Chinone mit zwei Benzolkernen, bei denen strukturtheoretische Gründe gegen die Ketonformel zwar nicht bestehen, die aber in beiden Benzolringen die Doppelbindungen in der beim o-Chinon bestehenden Anordnungen enthalten, scheinen gleichfalls nicht existenzfähig. Die Methode versagte nämlich, wie R. Willstätter und L. Kalb[1]) zeigen, beim 0,0-Diphenol und wie ich mich überzeugt habe, beim 2,3-Dioxynaphtalin. Die entstehenden Oxydationsprodukte hätten folgende Strukturformeln:



Mit Erfolg wurde die Methode dagegen angewendet bei allen Disubstitutionsprodukten der Parareihe, die sekundär oder primär gebundene Wasserstoffatome enthalten, aufserdem in der Orthoreihe bei Brenzcatechin und Phenylendiamin. Abgesehen von der selbstverständlichen Bildung des p-Chinons, das sehr rasch und quantitativ aus Hydrochinon gebildet wird, wurden folgende Körper erhalten:

1. Chinondiimin. Der erstmals von R. Willstätter und E. Mayer[2]) aus Chinondichlordiimin dargestellte Körper entsteht glatt aus p-Phenylendiamin.

2. Chinonmonimin, das ebenso leicht aus p-Aminophenol gebildet wird.

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 38, 1233 Fufsnote (1905).

2) Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1494 (1904).

3. Chinondimethylimin, aus dem bisher unbekannten symmetrischen Dimethyl-p-phenylendiamin.

4. Chinonmethylmonimin aus Methylaminophenol.

5. Oxychinon aus Oxyhydrochinon. Die Untersuchungen dieses Körpers, dessen Kristalle in Form und Farbe an das beständigere Chinon erinnern, sind zurzeit so wenig abgeschlossen, dafs in der vorliegenden Arbeit noch nicht darüber berichtet werden kann.

6. o-Chinon aus Brenzcatechin.

7. o-Chinondiimin aus o-Phenylendiamin. Die Abscheidung dieses Chinoides in Substanz ist zwar nicht gelungen, seine primäre Bildung ist aber mit Sicherheit festgestellt. Für den Mechanismus der Reaktion bietet eine kristallinische Verbindung von o-Phenylendiamin mit Silbernitrat Interesse. Vermischt man gekühlte wässerige Lösungen beider Agentien, so erhält man farblose feine Nadeln von der Zusammensetzung $C_6H_4(NH_2)_2\,AgNO_3$. Beim Erwärmen entsteht unter Abscheidung von metallischem Silber eine tiefrote Lösung von Diaminophenazinnitrat.

C) Spezieller theoretischer Teil der Parachinoide.

Die Chinondi- und monimine sind in ihrem Verhalten einander sehr ähnlich. Sie sind alle aufserordentlich leicht zersetzliche Substanzen, die farblose oder sehr helle Kristalle bilden. Gleiche und relativ beträchtliche Beständigkeit zeigen die beiden Diimine, so dafs ihre Analyse keinerlei Schwierigkeiten bot. Die Monimine, und zwar insbesondere das methylierte Derivat, sind aber so unbeständig, dafs deren Analyse nicht geglückt ist, da die Kristalle nach der Isolierung sofort verpuffen. Mit verdünnter Schwefelsäure geben alle Imine p-Chinon. Eine weitere gemeinsame Eigentümlichkeit ist, dafs sie die Haut intensiv und dauernd dunkel färben und zwar rotbraun bis grünlichschwarz und tiefschwarz, je nach der Natur und Konzentration der Iminlösung. Auf dieser färberischen Eigenschaft der Oxydationsprodukte des Phenylendiamines und seiner Alkylderivate beruht die technische Verwendung der sogenannten Ursolfarben, die sie durch E. und H. Erdmann[1]) zum Färben von Federn und Pelzwaren erlangt haben. Gegen Säuren und Alkalien sind diese Färbungen

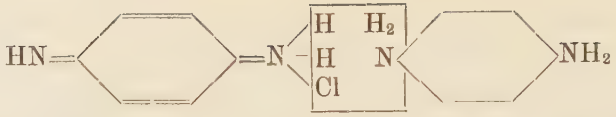
1) D.R.P. 47349.

sehr beständig, mit Reduktionsmitteln, namentlich Zinnchlorür sind sie aber leicht zu entfernen.

Alle Iminlösungen werden schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und glatt zu ihren aromatischen Stammsubstanzen reduziert. Mit Ätherdampf sind alle mehr oder weniger flüchtig, am geringsten das Dimethylchinondiimin, am meisten das Methylmonimin. Sie besitzen einen chinonartigen Geruch, der bei den Diiminen schwach, beim Chinonmonimin aber schon deutlich ausgebildet ist, und bei dessen methyliertem Derivat ganz Charakter und Intensität des Benzochinongeruches erreicht. Mit konzentrierten Mineralsäuren tritt Verpuffung ein. In viel Wasser lösen sich alle Imine zunächst unverändert auf, die Lösungen zersetzen sich aber rasch unter Ausscheidung dunkler Produkte. Mit Dimethylanilin und Essigsäure geben alle Imine intensiv blau gefärbte Lösungen, eine Erscheinung, die bei dem Chinondi- und Monimin auf der Bildung von Indaminen beziehungsweise Indophenolen beruht, bei den methylierten Chinoniminen aber durch eine Oxydation des Dimethylanilins erklärt werden dürfte, da die Farbe langsamer auftritt und zunächst grünblau erscheint.

Aus dem Gesagten mag man die weitgehenden Analogien in dem Verhalten der Chinonimine ersehen. Von einzelnen Eigenschaften, in denen sie sich nicht so vollkommen decken, kann folgendes erwähnt werden: Die Löslichkeit in Äther ist bei den Chinondiiminen geringer als bei den Moniminen, und zwar sind die methylierten Verbindungen immer leichter löslich. Bezeichnet man also das Diimin als in Äther relativ schwer löslich, so ist sein Dimethylderivat leicht, das Chinonmonimin noch leichter und dessen Methylverbindung spielend leicht löslich. Nicht so einfach sind die Beziehungen bei Gasolin: während die Chinonmonimine in Petroläther unlöslich sind, ist das Chinondiimin darin nur wenig, das Chinondimethylimin aber in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich.

Ein wichtiger Unterschied ist bei der Salzbildung der Chinonimine zu beobachten. Versetzt man ätherische Lösungen von Chinondiimin oder Monimin mit ätherischer Salzsäure, so entstehen augenblicklich farblose, flockige Niederschläge ihrer Chlorhydrate. Diese nehmen rasch eine dunkelgraublaue Färbung an, namentlich dann, wenn die Lösungen feucht werden, was vielleicht der Bildung von unreinem Phenylenblau (beziehungsweise dem entsprechenden Indophenol) zuzuschreiben ist, die bei der Annahme einer teilweisen Reduktion des Imines nicht ausgeschlossen erscheint:

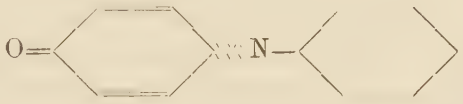


Ganz anders verhalten sich ätherische Lösungen der methylierten Chinonimine. Diese geben auf Zusatz von ätherischer Salzsäure sofort flockige, stark gefärbte Salzniederschläge, die nach allen Reaktionen unzweifelhaft Analoga der von C. Wurster[1]) bei der Oxydation von alkylierten Paraphenylendiaminen mittelst Brom in Eisessiglösung erhaltenen Salze sind. Sie sind ungewöhnlich hygroskopisch, spalten leicht Formaldehyd ab, und lösen sich mit intensiv roter Farbe in Wasser, lauter Eigenschaften, die sie mit den Wurster'schen Körpern teilen. Diese sind, wie schon erwähnt, von Bernthsen als Chinonimoniumsalze formuliert worden. Ihre Farbe stützte die allgemein geltende Auffassung, dafs die Gruppe C=NH in den Chinoniminen eine stark chromophore sei. Die von mir dargestellten Chinonimine beweisen, dafs diese Annahme irrtümlich ist. Das Chinondiimin wurde bei meiner Methode zuerst in farblosen Kristallen erhalten, ebenso das Chinonmonimin. Der chromophore Charakter der Gruppe C=NH tritt bei den genannten Körpern erst in Lösung hervor. Diese sind immer gelb, wenngleich viel heller als p-Chinonlösungen derselben Konzentration. Um zu untersuchen, ob etwa zwischen den Iminen und ihren Alkylderivaten in bezug auf die Farbe ein grofser Unterschied bestehe und zugleich die Lücke zwischen den nicht substituierten Chinoniminen und ihren von E. von Bandrowski[2]) beschriebenen Phenylderivaten auszufüllen, habe ich die Methylchinonimine dargestellt. Auch diese sind in fester Form farblos oder wenigstens viel heller gefärbt als p-Chinon. Ihre Lösungen sind ebenfalls gelb, wenig schwächer als p-Chinonlösung. Zum Vergleiche wurde auch das Chinondiphenylimin Bandrowskis dargestellt, und dieses in Form von hell gelblichroten Prismen erhalten, während Bandrowski es als glänzende, braungelbe, spiefsige Nadeln beschreibt.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dafs die Gruppe C=NH der Chinonimine ein schwächeres Chromophor ist als C=O. Sie steht ungefähr auf gleicher Stufe wie C=NCl, denn Chinondichlordiimin ist fest auch farblos und erst in Lösung gelblich. Stärker chromophor ist schon $C{=}NCH_3$ und noch stärker $C{=}NC_6H_5$.

1) Ber. d. D. chem. Ges. 12, 1803; 2072.
2) Monatsh. 7, 375; 9, 134.

Die Farblosigkeit des Chinonmono- und Diimines sowie ihrer Chlorhydrate nimmt der früher geltenden Auffassung, die gewöhnliche Doppelbindung C=N bedinge die Färbung der Chinonimoniumverbindungen, ihre Grundlage. Man mufs sich daher bei den Chinonderivaten eine andere Vorstellung von dem Grunde ihrer Farbe bilden. A. v. Baeyer[1]) entwickelt die Auffassung, dafs die Farbe durch eine andere Natur der einfachen oder doppelten Bindung bedingt sei, und drückt dies so aus, dafs die einfache Bindung in eine Carboniumbindung, die Doppelbindung in eine sogenannte Carboniumdoppelbindung übergeht. A. v. Baeyer führt für diese aus den basischen Eigenschaften des Kohlenstoffes hergeleitete Valenzänderung auch eine besondere Schreibweise ein und formuliert das Chinonphenylimin folgendermafsen:



Folgt man diesen Ideen, so wird man zu der Annahme gedrängt, dafs nicht in allen Chinoniminen der gleiche Zustand besteht. Im Chinonmono- und Diimin sowie ihren farblosen Salzen ist die Doppelbindung die gewöhnliche, in den gefärbten Salzen der Methylimine aber die der Carboniumvalenz.

Es darf jedoch nicht verschwiegen werden, dafs dieser Erklärung für die gefärbten Salze der alkylierten Chinonimine die experimentelle Grundlage vollständig fehlt, und dafs sie nur als Versuch gelten kann, die Erscheinungen hier und dort von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu betrachten.

D) Spezieller theoretischer Teil der Orthochinoide.

Versuche zur Darstellung des o-Chinons, das als Muttersubstanz einer grofsen Anzahl von Farbstoffklassen gelten kann, sind häufig unternommen worden, haben aber so wenig zum Ziele geführt, dafs man die Existenzfähigkeit in fester Form stark in Zweifel zog. Th. Zincke[2]) konnte trotz zahlreicher Versuche des o-Benzochinons nicht habhaft werden, es gelang ihm aber die Darstellung seiner

1) Ber. d. D. chem. Ges. 38, 569 (1905).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 20, 1776 (1887).

Halogenderivate. Er beschreibt das Tetrachlor- und Tetrabrom-o-chinon, die er aus den halogenierten Brenzcatechinen durch Oxydation mit Salpetersäure erhielt, als Substanzen, die sich selbst in der Kälte und in wasserfreien Lösungsmitteln leicht ändern. Das Tetrabromderivat erhielt er in fast undurchsichtigen Prismen und Tafeln oder beim raschen Abkühlen in dunkelroten durchsichtigen Blättern von schönem Metallglanz. Das Tetrachlorderivat ist diesem sehr ähnlich nur nicht ganz so dunkel.

Die intermediäre Bildung von o-Chinon bei der Oxydation von Brenzcatechin wiesen O. Hinsberg und A. Himmelschein[1]) durch die als Reaktion auf Chinoide erkannte Addition von Benzolsulfinsäure, wodurch sie o-Dioxydiphenylsulfon erhielten, nach.

A. v. Baeyer und Ed. Knorr[2]) versuchten es aus seinem Monoxim, das sie näher untersucht haben, zu erhalten.

Die eingehendsten Versuche endlich stellten C. L. Jackson und W. Koch[3]) an. Sie liefsen auf eine Suspension des Bleisalzes von Brenzcatechin in Chloroform eine zur völligen Bindung des Metalles unzureichende Menge Jod einwirken und erhielten so eine dunkelgranatrote Lösung. Eine Abscheidung von o-Chinon in Substanz ist ihnen aber trotz zahlreicher unter allen möglichen Bedingungen ausgeführter Versuche nie gelungen, so dafs sie die Existenz in fester Form ausdrücklich in Zweifel ziehen. Die vorübergehende Anwesenheit des o-Chinons in der roten Chloroformlösung machen Jackson und Koch auf Grund ihrer Reaktionen wahrscheinlich. Sie erhielten daraus nämlich ein farbloses Umwandlungsprodukt von der Zusammensetzung $C_{12}H_5O_2(OH)_3$ und erklärten dessen Bildung durch eine Vereinigung von zwei Molekülen o-Chinons unter gleichzeitiger Oxydation auf Kosten eines dritten. Aufserdem haben sie gezeigt, dafs der in der roten Lösung enthaltene Körper Reaktionen gibt, wie sie für Chinone charakteristisch sind. So entsteht mit Chlorwasserstoff Monochlorbrenzcatechin, mit Benzolsulfinsäure Dioxydiphenylsulfon, mit Anilin Dianilidochinonanil und bei der Einwirkung von Brom Tetrabrombrenzcatechin.

Es steht jedoch fest, dafs diese Lösungen o-Chinon, wenn überhaupt, nur in geringer Menge und in unreiner Form enthalten haben.

1) Ber. d. D. chem. Ges. 29, 2025 (1896).

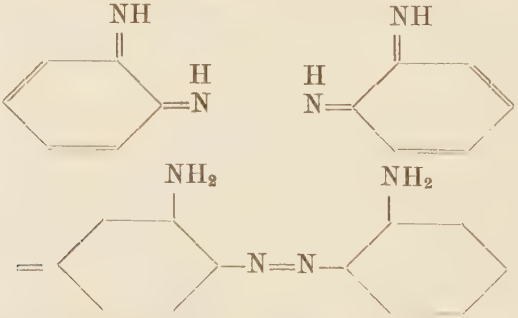
2) Ber. d. D. chem. Ges. 35, 3034 (1902).

3) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences XXXVI, 198 (1900).

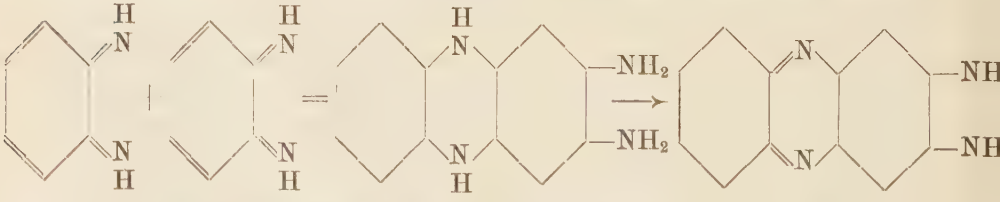
Reine Lösungen dieses Körpers besitzen nämlich eine ganz andere Beschaffenheit und o-Chinon zeigt sogar eine grofse Kristallisationskraft. Man erhält es leicht, wenn man ätherische Lösungen von Brenzcatechin unter lebhaftem Umschütteln zu einer Suspension von überschüssigem Silberoxyd in Äther gibt. Die ätherische Lösung zeigt eine seltsame, schöne Farbenerscheinung. Sie ist nämlich im auffallenden Lichte grün, im durchscheinenden bei einiger Konzentration hellrot. Ganz verdünnte Lösungen besitzen in geringer Schicht diesen Dichroismus nicht, sondern erscheinen sehr hellgrün. Ist bei den Oxydationsversuchen Feuchtigkeit nicht absolut ausgeschlossen oder ist zu wenig Oxydationsmittel in Anwendung gekommen, so resultieren Lösungen von der Farbe, wie sie Jackson und Koch beschrieben haben, aus denen niemals Kristalle von o-Chinon erhalten wurden. Aus den dichroitischen Lösungen scheiden sich schon bei dem Einengen der ätherischen Lösungen auf dem Wasserbade leuchtend hellrote, durchsichtige Prismen oder vier- und achteckige Tafeln ab, deren Menge sich beim Abkühlen in Kältemischung noch vermehrt. Die Darstellung beansprucht so kurze Zeit, dafs sie sich zum Vorlesungsversuch eignet. Obwohl die Oxydation von Brenzcatechin auch mit Bleisuperoxyd gelingt, verdient in diesem Falle das Silberoxyd entschieden den Vorzug. Vielleicht hängt dies bei der aufserordentlichen Empfindlichkeit des o-Chinons gegen Wasser mit der Tatsache zusammen, dafs Bleisuperoxyd hartnäckig Wasser zurückhält. Ein Präparat gab nach ca. achtstündigem Trocknen bei 150° beim Glühen im Röhrchen noch eine erhebliche Menge Wasser ab.

Bei der Oxydation von o-Phenylendiamin ist Bleisuperoxyd, das sehr energisch auf die ätherische Lösung der Base einwirkt, dem in diesem Falle merkwürdig träg reagierenden Silberoxyd vorzuziehen. Die ätherische Lösung von o-Chinondiimin ist hell gefärbt und zeigt wie die o-Chinonlösung Dichroismus, indem sie im durchscheinenden Lichte hellgelb, im auffallenden rot erscheint. Um Lösungen von der richtigen Beschaffenheit zu erzielen, ist es bei der geringen Beständigkeit des Diimines geboten, die Oxydation in stark gekühlter Lösung vorzunehmen und die Basen in kleinen Portionen zur ätherischen Suspension von Bleisuperoxyd zu geben. Aber selbst aus Lösungen, die anscheinend das o-Chinondiimin zunächst in reiner Form enthielten, konnte es niemals in Substanz erhalten werden. Sowohl beim Einengen auf dem Wasserbade als im Vakuum zersetzten sie sich, was sich durch Vertiefung der ursprünglich hellen Farbe zu einem intensiven Dunkelrot bemerkbar machte, und beim weiteren Kon-

zentrieren blieb schliefslich ein schwarzer teerartiger Rückstand von unerquicklichen Eigenschaften. Die grofse Zersetzlichkeit des o-Chinondiimines hat nichts Befremdendes, denn sie ist nur eine weitere Bestätigung der bei den Paraverbindungen abgeleiteten Regelmäfsigkeit, dafs die Chinonimine unbeständiger sind als die entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Das o-Chinon ist aber schon ein Körper von der geringen Beständigkeit des p-Chinondiimines. Nachdem somit an eine Isolierung des o-Chinondiimines nicht zu denken war, bemühte ich mich, einen möglichst einwandfreien Nachweis zu erbringen, dafs es in der ursprünglichen Lösung rein vorliegt. Die Farbe der Lösung, die ganz an o-Chinon erinnert, sowie die intensive Schwarzfärbung der Haut, die selbst verdünnte Lösungen erzeugen, sind schon wesentliche Stützpunkte. Ein sicherer Beweis für die intermediäre Bildung von Chinondiimin wird aber erbracht, wenn man auf eine geeignete Weise Polymerisation des Diimines herbeiführt und die dabei erfolgende augenblickliche Veränderung der Eigenschaften beachtet. Als sekundäre Umwandlungsprodukte kann man in der Hauptsache zwei Körper isolieren: o-Azoanilin und Diaminophenazin. Das o-Azoanilin entsteht aus o-Chinondiimin gemäfs folgender Gleichung:



während das Diaminophenazin einer weiteren Oxydation des mit Chinondiimin polymeren Dihydrodiaminophenazins seine Entstehung verdankt:



Das o-Azoanilin ist noch nicht beschrieben worden. Es ist ein aus heifsem Sprit in Blättchen von starkem metallisch kupfrigem Glanz kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 134°.

III. Experimenteller Teil.

A) Parachinoide.

Chinondiimin.

5 g reines p-Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 140° wurden in 450 ccm trockenen und alkoholfreien Äthers gelöst und zu einer Suspension von 21 g Silberoxyd (2 Mol.) und 10 g frisch ausgeglühten Natriumsulfats gegeben. Nach vierstündigem Schütteln an der Maschine wurde die schwach gelblich gefärbte ätherische Lösung vom Silberschlamm abfiltriert und sogleich auf dem Wasserbad auf etwa ein Drittel ihres Volumens eingeengt, wo die Ausscheidung von vollständig farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln eben begann. Nachdem sich bei ca. einhalbstündiger Kühlung in einer Kältemischung die Menge der Kristalle nicht mehr vermehrte, wurde das Chinondiimin rasch abgesaugt, mit wenig Äther nachgewaschen und schnell in den Exsikkator gebracht. Die Kristalle verfärben sich schon unter Äther und nehmen insbesondere beim Isolieren leicht eine graue bis bräunlichgelbe Farbe an. Die Ausbeute betrug 2,5 g an reinem Chinondiimin, das, wie die negativ ausfallende Chlorkalkreaktion zeigte, insbesondere keine Beimengung von Phenylendiamin enthielt. Eine Kontrollreaktion hat nämlich ergeben, dafs sich Spuren von anhaftendem Ausgangsmaterial mit Hilfe von Hypochloritlösung an der Bildung des voluminösen Chinondichlordiimines nachweisen lassen. Das Präparat diente auch ohne weitere Reinigung zur Analyse:

0,1645 g Sbs.: 0,4088 g CO_2, 0,0851 g H_2O

$C_6H_6N_2$	Ber.:	C	67,85	H	5,70
	Gef.:		67,78		5,79

Reines Chinondiimin verpufft nicht freiwillig, es verträgt sogar kurzes Erhitzen auf dem Wasserbad. Verpuffung tritt aber ein beim Zutropfen von konzentrierten Mineralsäuren, indessen gelingt es bei vorsichtigem Anreiben mit konzentrierter Schwefelsäure einen weifsen Brei von Sulfat zu erhalten. Das Chlorhydrat aus ätherischen Lösungen gefällt, ist zunächst farblos, wird aber rasch mifsfarben. Mit Quecksilberchlorid gibt das Imin einen flockigen, weifsen Niederschlag, der bräunlichgelb wird. Die Fällung mit Pikrinsäure ist im ersten Augenblick eigelb, wird aber bald grün.

Beim raschen Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen nimmt die Substanz bei 75° rötliche Farbe an, die bei 103° plötzlich einer tiefrotbraunen Platz macht, während ein Schmelzen erst bei 124° beobachtet werden konnte. Die Substanz zeigte im übrigen alle durch die Untersuchungen von R. Willstätter und E. Mayer[1]) bekannt gewordenen Eigenschaften.

Chinondiimin liefs sich auch durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in ätherischer Lösung auf Phenylendiamin bereiten. Eine bequeme Form des Oxydationsmittels für diesen Zweck hat das von R. Willstätter[2]) beschriebene Salz $(NH_4)_2SO_4H_2O_2$ mit einem Gehalt von über 20% Wasserstoffsuperoxyd.

Chinonmonimin.

Die Oxydation des p-Aminophenols verläuft ebenso glatt wie die des p-Phenylendiamines. Ein vollständiges Auflösen des Aminophenols, das bei seiner geringen Löslichkeit in Äther grofse Flüssigkeitsmengen erfordern würde, hat sich nicht als notwendig erwiesen. Man verfährt am besten so, dafs man zu einer Suspension von überschüssigem Silberoxyd (dem doppelten der Theorie) und Natriumsulfat in trockenem, alkoholfreiem Äther die feingepulverte Substanz einträgt und ca. zwei Stunden lang schüttelt. War das Ausgangsmaterial rein und farblos, so erhält man ein scwach gelblich gefärbtes Filtrat, das frei von Aminophenol ist. Bei starkem Einengen und Abkühlen in der Kältemischung scheidet die Lösung das reine Monimin in Kristallen aus, die in den ersten Augenblicken farblos erscheinen, sich aber unter Äther allmählich, sehr rasch an der Luft gelblichgrau bis braun färben. Aus verdünnter Lösung kommen harte Drusen prismatischer Kristalle, aus konzentrierten Rosetten von weichen

1) Ber. d. D. chem. Ges. 37, 1494 (1904).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 36, 1828 (1903).

Nädelchen heraus. Bei dem Versuche, sie zu isolieren, trat meist schon auf dem Filter Zersetzung ein. Aber auch in den Fällen, wo es gelungen war, die Substanz noch völlig unversehrt in den Exsikkator zu bringen, erfolgte eine langsame Verpuffung, sobald sie ganz von Äther befreit war. Das Produkt stiefs unter Zischen rotbraune Dämpfe aus, erhitzte sich beträchtlich und war schliefslich in eine koksartige Masse verwandelt. Der Versuch, die Zersetzung durch feine Verteilung, die durch Verdünnung mit Kupferoxyd und Seesand erzielt werden sollte, hintanzuhalten, war ebenfalls ergebnislos. Das Chinonmonimin konnte daher noch nicht zur Analyse gebracht werden. Auch seine Derivate eigneten sich infolge ihrer ebenfalls ungemein grofsen Zersetzlichkeit nicht besser dafür. Ein Zweifel an seiner Natur kann aber auch beim Fehlen der Analyse nicht entstehen. Läfst man gerade die grofse Unbeständigkeit nicht schon als Beweis dafür gelten, dafs monomolekulares Chinonimin vorliegt, so ist dieser mit Sicherheit erbracht durch die Tatsache, dafs das Produkt mit verdünnter Schwefelsäure in Chinon und Ammoniak zerfällt und von Zinnchlorür und Salzsäure glatt zu p-Aminophenol reduziert wird. Das salzsaure p-Aminophenol wurde zur besseren Identifizierung in das schwerlösliche Bitartrat[1]) verwandelt, das mit einem Vergleichspräparat denselben Zersetzungspunkt bei 216° zeigte.

Das Chinonmonimin ist in Äther leicht löslich, beträchtlich leichter als Diimin und bei weitem leichter als Aminophenol. Auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es ziemlich leicht löslich, und läfst sich aus diesen Solventien namentlich Schwefelkohlenstoff umkristallisieren. Durch Gasolin wird es in schmutzigen Flocken gefällt. In Wasser und Alkohol löst es sich zunächst fast ungefärbt auf, die Lösungen werden aber rasch rotbraun und liefern dunkel gefärbte Ausscheidungen. Das Monimin riecht schwach chinonartig und ist mit Ätherdampf dem Anscheine nach flüchtiger als das Diimin. Die Haut färbt es dunkelrotbraun.

Mit ätherischer Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure erhält man Fällungen, die im ersten Augenblicke weifs sind, sich aber rasch dunkelgraublau färben. Mit Pikrinsäure entsteht ein gelber Niederschlag, der bald grün wird, mit ätherischer Sublimatlösung eine weifse Ausscheidung.

Mit Phenol und Alkali liefert das Monimin tiefblaue Indophenollösung, die beim Ansäuern in Rot umschlägt und bei vorsichtigem Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine blaugrüne Schicht gibt.

1) O. Hinsberg, Ann. d. Chem. 305, 288.

Diese Erscheinungen entsprechen ganz der bekannten Liebermann-schen[1]) Nitrosoreaktion. Mit Dimethylanilin und verdünnter Schwefel- oder Essigsäure gibt das Imin die tiefgefärbte Lösung von Phenolblau.

Chinondimethylimin.

Das Chinondimethylimin wurde durch Oxydation des bisher unbekannten symmetrischen Dimethyl-p-phenylendiamines erhalten. Um den Zusammenhang, der zwischen den einander sehr ähnlichen Chinoniminen besteht, nicht zu stören, will ich die Beschreibung dieser Base und ihrer Zwischenprodukte, die infolge des komplizierten Verfahrens, das bei ihrer Darstellung in Anwendung kommen mufste, einen ziemlich breiten Raum einnimmt, erst im Anhange zu den chinoiden Derivaten der Parareihe nachtragen.

1 g Dimethyl-p-phenylendiamin wurde in 400 ccm trockenem, alkoholfreiem Äther gelöst und etwa eine Stunde lang mit Silberoxyd geschüttelt, das aus 6 g Nitrat durch Fällen und gründliches Waschen mit Wasser, Aceton und Äther bereitet worden war. Die abfiltrierte ätherische Lösung des Oxydationsproduktes war hellgelb gefärbt und behielt diese Farbe auch beim Schütteln mit Tierkohle. Um eine Kristallisation des Chinonimines zu erzielen, war starkes Einengen auf dem Wasserbade nötig. Aus der konzentrierten Lauge kristallisierte dann bei gutem Abkühlen in der Kältemischung das Chinondimethylimin in Rosetten von feinen farblosen Nadeln aus.

Besser ist es, wenn man die Oxydation des Diamines mit Hilfe von Bleisuperoxyd in Gasolinlösung unter Erwärmen am Rückflufskühler ausführt. Da nämlich das Chinondimethylimin in Gasolin in der Wärme leicht, in der Kälte aber schwer löslich ist, so braucht man nur zu filtrieren und abzukühlen, um schöne Kristalle zu erhalten. Der Vorteil, den dieses Verfahren gegenüber der Oxydation in Äther bietet, besteht also darin, dafs Eindampfen der Lösung, wodurch leicht Zersetzung eingeleitet wird, dabei vermieden ist. An Bleisuperoxyd mufs ein grofser Überschufs angewendet werden. Ich habe in den meisten Fällen das zehnfache Gewicht der Base genommen. Die Oxydation ist nach ungefähr 10—15 Minuten beendigt.

In Äther und Benzol löst sich das methylierte Imin schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht, viel leichter als das nicht methylierte, jedoch etwas schwerer als das symmetrische Dimethyl-p-phenylendiamin. In Chloroform ist es sehr leicht löslich. Zum Umkristalli-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 15, 1529.

sieren eignet sich am besten Petroläther. Übrigens ist auch in diesem Falle, wie in jedem anderen, wo die Methode zur Anwendung kam, eine Reinigung des erhaltenen Oxydationsproduktes unnötig. Zur Elementaranalyse diente das Rohprodukt, die Stickstoffbestimmung wurde von einem aus Gasolin umkristallisiertem Präparat gemacht.

0,2799 g Sbst.: 0,7355 g CO_2, 0,1904 g H_2O

0,0984 g Sbst.: 18,5 ccm N (14,5°, 727 mm)

$C_8H_{10}N_2$	Ber.:	C 71,56	H 7,51	N 20,93
	Gef.:	71,67	7,56	21,10

Chinondimethylimin schmilzt scharf bei 92,5—93° zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die sich selbst beim Erhitzen bis auf 250° nicht mehr verändert hat.

Das reine Imin zeigt ähnliche Beständigkeit wie das nicht methylierte. Ein Präparat, das ca. 8 Stunden im Exsikkator gestanden war, löste sich noch gröfstenteils in Äther und zeigte noch alle Reaktionen des Imines. Gegen Wasser und Alkohol ist es gleichfalls sehr unbeständig. Beim Übergiefsen mit einer reichlichen Menge geht es zunächst zwar mit wenig Farbe unverändert in Lösung, erleidet aber rasch Zersetzung, wie die Ausscheidung dunkler Produkte zu erkennen gibt. Mit konzentrierter Salz- oder Schwefelsäure übergossen, verpufft es ebenfalls heftig unter Ausstofsung rotbrauner Dämpfe. In heifse verdünnte Schwefelsäure eingetragen entwickelt es zunächst reichlich Chinon, später Formaldehyd. Beim Alkalischmachen wird dann Methylamin und Ammoniak frei. Das Chinondimethylimin besitzt sehr schwachen chinonartigen Geruch, die Flüchtigkeit des nichtmethylierten fehlt ihm. Verdünnte Lösungen färben die Haut grünschwarz und rufen darauf ein langandauerndes, brennendes Gefühl hervor. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Imin schon in der Kälte glatt zu einer Base reduziert, die in allen Eigenschaften mit dem symmetrischen Dimethylphenylendiamin übereinstimmte.

In ätherischer Lösung gibt das Imin mit wenig Chlorwasserstoff eine flockige rotbraune Fällung, die in Wasser mit intensiv roter Farbe löslich ist. Der Niederschlag eignet sich leider nicht für die Analyse, da er ungewöhnlich hygroskopisch ist und an der Luft ebenso wie beim Erwärmen mit Wasser Formaldehyd abspaltete. Überschufs von ätherischer Salzsäure entfärbte die Fällung. Die Verbindung war somit den von C. Wurster beschriebenen Oxydationsprodukten einiger Alkylderivate des p-Phenylendiamines sehr ähnlich.

Mit Quecksilberchlorid gibt die ätherische Iminlösung eine schmutzigviolette, mit Pikrinsäure eine chokoladefarbene Fällung.

Mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung entsteht eine anfangs grünblaue, später reinblaue Färbung; mit Phenol keine Farberscheinung, weder in alkalischer noch konzentriert schwefelsaurer Lösung.

Chinonmethylimin.

Als Ausgangsmaterial diente das schwefelsaure Salz des p-Methylaminophenols, das ich der Freundlichkeit der chemischen Fabrik J. Hauff u. Co. in Feuerbach verdanke, welche das Präparat als photographischen Entwickler unter dem Namen Metol in den Handel bringt. Aus dem Salz wurde die Base durch Soda frei gemacht und aus Benzol, worin sie in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkristallisiert. Man erhält so feine Nadeln vom Schmelzpunkt 85°, die sich in Äther leicht und farblos auflösen.

Schüttelt man ätherische Lösungen der Base mit Silberoxyd oder Bleisuperoxyd, so entsteht sogleich eine gelbe Lösung, die in Farbe und Geruch an mäfsig konzentrierte p-Chinonlösung erinnert. Trotz zahlreicher Versuche, daraus das kristallisierte Methylmonimin für die Analyse zu isolieren, ist das niemals gelungen. Der Grund dafür liegt einmal in der sehr grofsen Löslichkeit des Imines in Äther, die ein fast vollständiges Verdunsten desselben erfordert, was die offenbar schon bei der Siedetemperatur des Äthers zersetzliche Substanz nicht verträgt, dann aber auch in der Unbeständigkeit des Imines im trockenen Zustand, die noch gröfser ist als bei dem nichtmethylierten Monimin. Selbst bei sorgfältigstem Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbade oder im Vakuum hinterblieb immer eine braunrote, sirupartige Masse, die sich, im Exsikkator gänzlich von Äther befreit, plötzlich unter starkem Aufschäumen in eine glänzende koksartige Masse verwandelt. Ein Fällen der Lösung durch Gasolin führte auch nicht zum Ziele. Dabei fiel zwar ein grauer schwammiger Niederschlag aus, der aber nicht mehr das unveränderte Imin war. Im Exsikkator getrocknet erschien der Körper nach dem Verreiben als farbloses Pulver, das sich in Äther wieder vollständig, aber farblos löste, beim trockenen Erhitzen Ammoniak oder Methylamin abspaltete und mit verdünnter Schwefelsäure nur Formaldehyd entwickelte. Näher wurde der Körper nicht untersucht.

Wie beim Chinondimethylimin wurde versucht, durch Änderung des Lösungsmittels ein besseres Resultat zu erzielen. Gasolin, das zunächst in Betracht kommt, ist wegen der Unlöslichkeit des Monimines in diesem Solvens unbrauchbar, die übrigen Lösungsmittel sind aber noch weniger geeignet als Äther.

Schliefslich ist es bei Versuchen in ganz kleinem Mafsstabe noch gelungen, schöne Kristalle von Chinonmethylimin zu erhalten. Etwa 0,1 g Methylamidophenol wurde in Äther gelöst und mit viel (2—3 g) Bleisuperoxyd einige Sekunden geschüttelt. Die abfiltrierte gelbe Lösung wurde sofort in einem weiten Reagensrohre in einen Schwefelsäureexsikkator gebracht, dessen Deckel tubuliert war und einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trug. Durch die eine Bohrung ging eine Kapillare, die bis auf den Boden des Reagensglases reichte, die andere nahm ein Glasrohr auf, das mit einer Saugpumpe in Verbindung gebracht wurde. Durch die Kapillare wurde Luft gesaugt, die vorher einen Trockenapparat passieren mufste. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich feine, helle Nadeln aus, die ohne Zweifel monomolekulares Methylmonimin waren. Aus dem Exsikkator genommen, konnte man eben noch den starken, von p-Chinon nicht zu unterscheidenden, Geruch konstatieren, dann verpufften die Kristalle und verwandelten sich in eine glänzende schwarze Masse, die fest am Glase haftete.

Das Imin ist mit Ätherdampf beträchtlich flüchtig, seine Lösungen färben die Haut dunkel-rotbraun, mit verdünnter Schwefelsäure gibt es sofort Chinon, das beim Verdunsten des Äthers in den bekannten schönen Kristallen herauskommt. Übrigens entsteht dieses auch bei länger dauernder Einwirkung von Bleisuperoxyd auf die ätherische Iminlösung.

Mit Dimethylanilin und Essigsäure entsteht dieselbe grünblaue und dann blaue Färbung wie beim Dimethylimin.

Chinondiphenylimin.

Im Anschlufs an die einfachsten Chinonimine und ihre Alkylderivate stellte ich das von E. v. Bandrowski[1]) beschriebene Chinondiphenylimin mit Hilfe der Bleisuperoxydmethode dar. Der Oxydationsversuch wurde in der Absicht ausgeführt, ein sicheres Urteil über die Farbe des Körpers zu erhalten, da bei der Farblosigkeit der Chinonimine im Zusammenhalt mit den Angaben des genannten Forschers, das Diphenylchinonimin bilde braungelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 176—180°, oder kleine spiefsige Kristalle von mehr braunroter Farbe vom Schmelzpunkt 167—170°, die Vermutung nicht ausgeschlossen war, dafs dem Imin in reinem Zustande eine andere Farbe zukomme. E. v. Bandrowski erhielt es durch Oxydation

1) Monatshefte 7, 375 (1886); 8, 475 (1887).

erstens von Diphenylamin mit Permanganat in alkalischer Lösung, zweitens von Diphenyl-p-phenylendiamin in heifser alkoholischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei eine Verunreinigung durch einen anderen Körper wohl denkbar ist. Ich ging gleichfalls von dem symmetrischen Diphenyl-p-phenylendiamin aus, das ich nach der Vorschrift von O. Fischer und Wacker[1]) aus Nitrosodiphenylamin und Phenylhydrazin bereitete. Diese Base erhielt ich in weifsen Blättchen vom Schmelzpunkt 145°, die sich in Äther farblos lösten. Beim kurzen Schütteln dieser Lösung mit Bleisuperoxyd entstand eine hellrote Lösung, die nach dem Einengen das Chinondiphenylimin in schönen hellgelbroten Prismen ausschied. In gepulvertem Zustande ist der Körper hellgelbrot. Sein Schmelzpunkt liegt bei 182°. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine intensiv violette Lösung, die beim Verdünnen mit wenig Wasser rot, mit mehr Wasser ganz farblos wird. Mit verdünnter Schwefelsäure wird beim Kochen leicht Chinon gebildet.

Ausgangsmaterial für Chinondimethylimin.

Die Literaturangabe[2]), dafs p-Oxyphenylglycin beim Erhitzen auf 220° unter Kohlensäureabspaltung glatt in Methylamidophenol übergeht, liefs die Möglichkeit erwarten, dafs auch die noch unbekannte p-Phenylendiamindiessigsäure unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen zwei Moleküle Kohlendioxyd abspalte und symmetrisches Dimethyl-p-phenylendiamin liefere.

Obwohl sich diese Erwartung nicht so erfüllt hat, dafs damit die Darstellung des symmetrischen Dimethyl-p-phenylendiamines ermöglicht war, soll doch eine kurze Beschreibung der in diesem Zusammenhang untersuchten Körper gegeben werden.

N-N'-Diacetonitril-p-phenylendiamin.

$C_6H_4(NHCH_2CN)_2$.

Eine konzentrierte Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat (1 Mol.) in Wasser wurde zu einer Mischung von Formaldehyd (2 Mol. in 40proz. Lösung angewandt) und Cyankaliumlösung (2 Mol.) gegeben.[3]) Bei beginnendem Kochen scheidet sich plötzlich das Nitril der p-Phenylendiamindiessigsäure aus, das bei diesen Arbeitsbedingungen sehr rein und in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten

1) Ber. d. D. chem. Ges. 21, 2615.
2) L. Paul, Z. f. ang. Ch. 10, 171 (1897); C. 1897, 834.
3) Vergl. A. Reissert, Z. f. ang. Ch. 17, 482 (1904).

wird. Das Rohprodukt schmilzt bei 165°, einmal aus Wasser umkristallisiert bei 166,5°. Dieser Schmelzpunkt ändert sich auch bei wiederholtem Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht mehr. Das Nitril ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich, und kommt aus diesem in weifsen, glänzenden, rhombischen Blättchen heraus. In Alkohol ist es ziemlich leicht, in Benzol oder Xylol in der Kälte sehr wenig, in der Wärme auch nur schwer löslich. Es kristallisiert daraus in kleinen Nadeln. In Äther ist es nahezu unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1654 g Subst.: 0,3915 g CO_2 0,0795 g H_2O

0,1228 g Subst.: 33,1 ccm N (13,5°, 716 mm)

$C_6H_4(NHCH_2CN)_2$	Ber.:	C 64,44	H 5,41	N 30,15
	Gef.:	64,55	5,34	29,92

Das Nitril bildet ein in Wasser viel leichter lösliches Chlorhydrat.

p-Phenylendiamindiessigsäure.

$C_6H_4(NHCH_2COOH)_2$.

Die Verseifung des Nitrils erfolgt leicht beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein Chlorhydrat aus, das aus Wasser umkristallisiert, 1 Mol. Chlorwasserstoff enthält.

0,2652 g Sbst.: 0,1435 g AgCl

$C_6H_4(NHCH_2COOH)_2HCl$	Ber.:	13,60 % Cl
	Gef.:	13,38 % Cl

Bei vorsichtigem Neutralisieren der wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Soda, fällt die freie Säure aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich ist, von kochendem aber ziemlich leicht aufgenommen wird. Erst eine heifse Lösung reagiert auf Lackmus. In Alkohol ist die Säure auch in der Wärme nur wenig löslich, in Äther fast, in Benzol ganz unlöslich. Aus Wasser kommt sie in schönen, rhombischen Prismen heraus, die bei 204° schmelzen, worauf unter Dunkelfärbung lebhafte Kohlensäureentwicklung eintritt.

0,1078 g Sbst.: 0,2102 g CO_2, 0,0550 g H_2O

0,1141 g Sbst.: 13,2 ccm N (18°, 720 mm)

$C_6H_4(NHCH_2COOH)_2$	Ber.:	C 53,53	H 5,39	N 12,52
	Gef.:	53,18	5,68	12,72

Eine Abspaltung von Kohlendioxyd trat sowohl beim Erhitzen über den Schmelzpunkt als auch beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure ein. Sie ist jedoch nicht in der gewünschten Weise

erfolgt, weshalb ich mich zur Darstellung des symmetrischen Dimethyl-p-phenylendiamines der zuverlässigen Methode von O. Hinsberg[1]) bediente.

Dibenzolsulfon-p-phenylendiamin.

5 g Phenylendiaminchlorhydrat wurden in Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 2,5 g Stangennatron (entsprechend 2 Mol.) zur Freimachung der Base versetzt. Hierzu wurde eine wässerige Lösung von weiteren 7,5 g Ätznatron (6 Mol. statt der theoretisch notwendigen 4) und 10 g Benzolsulfochlorid (3 Mol. statt 2) in kleinen Portionen gefügt und das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der Geruch des Benzolsulfochlorides verschwunden war, wurde das Reaktionsprodukt mit Salzsäure ausgefällt. Die Rohausbeute betrug 7,5 g. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol zeigte der Körper alle von O. Hinsberg angeführten Eigenschaften. Er ist in Säuren unlöslich, wird aber von Alkalien, sogar von verdünnter Sodalösung, leicht gelöst. Den Schmelzpunkt fand ich bei 243° (Hinsberg 247°).

Monobenzolsulfon-p-phenylendiamin.

Aus der vom Disulfamid abfiltrierten salzsauren Lauge kristallisierte bei vorsichtiger Neutralisation, wenn die Sulfamidierung keine erschöpfende war, das Monobenzolsulfon-p-phenylendiamin aus. In Säuren und Alkalien ist dieses leicht löslich, in Wasser unlöslich. Sehr leicht wird es von Aceton und Eisessig, ziemlich leicht von heifsem Alkohol, schwer von Äther gelöst. Es bildet glänzende weifse Blättchen vom Schmelzpunkt 171°.

0,2530 g Sbst.: 26,2 ccm N (20°, 719 mm)

$C_6H_4(NH_2)\,(NHSO_2C_6H_5)$ Ber.: 11,31 N

Gef.: 11,19 N

Dimethyl-dibenzolsulfon-p-phenylendiamin.

Die Methylierung des Dibenzolsulfamides wurde in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat ausgeführt. Das sich bei längerem Schütteln ausscheidende Produkt ist in Aceton und Eisessig in der Wärme leicht löslich und kristallisiert daraus in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 190,5°. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird es unter Bildung des Sulfates des symmetrischen Dimethyl-p-phenyldiamines hydrolytisch gespalten.

1) Annalen d. Ch. 265, 178.

Ditoluolsulfon-p-phenylendiamin.

Für die Darstellung der Sulfamide in gröfserem Mafsstabe verdient das leicht zugängliche Toluolsulfochlorid wegen seines billigeren Preises den Vorzug. Das bei der Saccharinfabrikation bekanntermafsen als unerfreuliches Nebenprodukt auftretende Chlorid der p-Toluolsulfosäure ist schon so rein, dafs es ohne weiteres verwendet werden kann. Will man ein übriges tun, so läfst sich eine für präparative Zwecke allen Anforderungen entsprechende Reinheit ohne Mühe durch Anreiben mit verdünnter Sodalösung, Waschen mit Wasser und Trocknen zwischen Filtrierpapier erzielen.

Das Ditoluolsulfon-p-phenylendiamin ist schon von F. Reverdin und P. Crépieux[1]) beschrieben worden. Ich gewann es durch Schütteln einer Lösung von 44 g p-Phenylendiamin in einem Liter Wasser mit 212 g Toluolsulfochlorid (3 Mol.) und 1120 ccm 10 proz. Natronlauge (7 Mol.). Die beiden Reagentien wurden im Laufe zweier Stunden in je 20 gleichen Portionen zugefügt. Die entstandene Lösung ist immer rotbraun gefärbt und wird gegen das Ende des Prozesses auf dem Wasserbade erwärmt. Bei Zugabe von Salzsäure wird aus ihr das Sulfamid als feines Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute gefällt. Das Produkt ist in Alkalien, auch in Soda leicht löslich, in Mineralsäuren unlöslich. Aceton, Eisessig und Essigäther lösen es leicht, heifser Alkohol beträchtlich, Äther schwer, Benzol und Ligroin gar nicht. Über den Schmelzpunkt geben F. Reverdin und P. Crépieux an, dafs er oberhalb 250° liege. Aus Aceton oder Alkohol umkristallisiert bildet die Substanz glänzende Nädelchen, die bei 266,5° schmelzen.

0,1900 g Subst.: 11,9 ccm N (20°, 725 mm)

$C_{20}H_{20}N_2S_2O_4$ Ber.: 6,73% N

Gef.: 6,82

Das Rohprodukt wurde zwecks präparativer Reinigung mit verdünnter Salzsäure gekocht. In dem Filtrate waren zwei Nebenprodukte in geringer Menge enthalten. Das eine kristallisierte aus der saueren Lauge und bildete aus Wasser, worin es in der Wärme leicht löslich ist, harte perlmutterartig glänzende Prismen, die sich von 236° ab zersetzen. Die Substanz ist das toluolsulfosauere Salz des Monotoluolsulfon-p-phenylendiamines.

0,2217 g Sbst.: 0,4482 g CO_2, 0,1031 g H_2O

0,2436 g Sbst.: 14,1 ccm N (11,5°, 707 mm)

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 34, 3003 (1901).

$C_{20}H_{22}N_2S_2O_5$ Ber.: C 55,25 H 5,10 N 6,46
Gef.: 55,14 5,17 6,40

0,6180 g Sbst. verbrauchten bei der Titration mit Natronlauge 14,2 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH ber. 14,3 ccm. Dabei fiel das

Monotoluolsulfon-p-phenylendiamin

aus, das aus der saueren Lauge als zweites Nebenprodukt bei der sorgfältigen Neutralisation mit Soda abgeschieden wurde. Aus verdünntem Alkohol, worin es in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, kristallisiert es in Nadeln vom Schmelzpunkte 183°.

0,2126 g Sbst.: 20,9 ccm N (21°, 720 mm)
$C_{13}H_{14}O_2N_2S$ Ber.: N 10,70
Gef.: 10,58

Dimethylditoluolsulfon-p-phenylendiamin.

$C_6H_4[N(CH_3)SO_2C_7H_7]_2$.

83 g Toluolsulfon-p-phenylendiamin wurden in 240 ccm 10proz. Natronlauge (3 Mol.) gelöst und der Lösung zwei Teile Aceton zugefügt, um das Ausfallen des in Natronlauge unlöslichen Dimethylsulfamides zu verhindern. Dann wurden im Laufe von 1—2 Stunden 75 g (3 Mol.) Dimethylsulfat, das man am besten frisch destilliert, eingetragen und dabei kräftig geschüttelt. Nun wurde stark mit Wasser verdünnt, um die Ausscheidung des Reaktionsproduktes zu vervollständigen, und das feinpulverige Dimethylsulfamid abfiltriert. Um die Methylierung zu vervollständigen empfiehlt sich eine nochmalige Behandlung des Filtrates mit einer angemessenen Menge Dimethylsulfat, wobei zu beachten ist, dafs die Reaktion der Flüssigkeit bei der Methylierung stets alkalisch bleibe. Die Rohausbeute betrug 80 g (statt 88), also ca. 90 % der Theorie.

Das Dimethyltoluolsulfamid ist in Aceton, namentlich in der Wärme, leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Äther sehr schwer, in Wasser gar nicht löslich. Aus Aceton umkristallisiert, bildet es Prismen mit rhombischen Flächen. Schmelzpunkt 216°.

0,2082 g Sbst.: 0,4549 g CO_2; 0,1052 g H_2O

Ber.: C 59,41 H 5,44
Gef.: 59,59 5,65

N-N'-Dimethyl-p-phenylendiamin.

$C_6H_4(NHCH_3)_2$.

Das dimethylierte Sulfonamid läfst sich durch kurzes Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur leicht hydrolysieren. Durch Ausäthern der alkalisch gemachten Lösung gewinnt man die Base als kristallinisch erstarrendes, bräunlich gefärbtes Öl. Zur Reinigung wurde sie im Vakuum destilliert und aus Petroläther umkristallisiert.

0,1681 g Sbst.: 0,4353 g CO_2 0,1362 g H_2O
0,2001 g Sbst: 37,6 ccm N (20°, 720 mm)

$C_8H_{12}N_2$	Ber.:	C 70,51	H 8,87	N 20,62
	Gef.:	70,66	9,00	20,34

Das Dimethyl-p-phenylendiamin siedet unter 17 mm Druck bei 149—150° und kristallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 53°. Es ist in Äther und anderen organischen Solventien schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich. Nur bei Gasolin ist die Löslichkeitsdifferenz eine grofse. In Gasolin ist die Base nämlich in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte fast gar nicht löslich. Wasser löst in der Kälte ebenfalls nur schwer, beim Kochen ziemlich leicht; beim Abkühlen kommt aber die Base nie rein, sondern immer mehr oder weniger gefärbt und auch leicht verschmiert heraus. Lösungen der Base und ihrer Salze werden durch Eisenchlorid oder Brom intensiv rot gefärbt, auf Zusatz von überschüssigem Reagens oder viel Säure verschwindet die Färbung.

Mit Wasserdampf verflüchtigt sich das Diamin, allerdings ziemlich schwer. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute auf das empfindlichste. Auch die Lösungen der Base, selbst die verdünntesten, bewirken auf der Haut tagelang anhaltendes heftiges Brennen. Diese Eigenschaft besitzen zwar auch alle übrigen mehrfach methylierten p-Phenylendiamine, am stärksten scheint sie aber bei dem symmetrischen Dimethylderivat aufzutreten.

Dichlorhydrat. In Wasser äufserst leicht, in heifsem Alkohol sehr leicht, in kaltem weniger leicht lösliche Nadeln.

0,1325 g Sbst.: 0,1833 g AgCl

$C_8H_{12}N_2.2HCl$	Ber.:	Cl 33,91
	Gef.:	34,20

Pikrate. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit überschüssiger alkoholischer Pikrinsäurelösung erhält man das

Dipikrat, das aus Wasser und Alkohol, worin es in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich ist, in grünlichgelben Prismen vom Schmelzpunkt 186° kristallisiert.

0,1212 g Sbst.: 0,1811 g CO_2, 0,0374 g H_2O

$C_8H_{12}N_2 . 2C_6H_3O_7N_3$	Ber.:	C 40,38	H 3,05
	Gef.:	40,75	3,45

Das Monopikrat der Base, bei dessen Darstellung ein Überschufs an Base angewendet werden mufs, bildet gelblichgrüne Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 163°.

0,1521 g Sbst.: 27,0 ccm N (22°, 719,5 mm)

$C_8H_{12}N_2 . C_6H_3O_7N_3$	Ber.:	N 19,21
	Gef.:	19,01

Dinitrosamin. Diesen Körper erhält man beim Versetzen einer Lösung der Base in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrites. Aus Wasser oder Alkohol, worin es in der Kälte sehr schwer, in der Wärme ziemlich leicht löslich ist, bildet er glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 148°. In Aceton und Benzol ist das Nitrosamin in der Kälte schwer, in der Wärme sehr leicht löslich, von Äther wird es kaum gelöst.

0,0709 g Sbst.: 19,0 ccm N (22°, 720 mm)

$C_8H_{10}O_2N_4$	Ber.:	N 28,91
	Gef.:	28,70

B) Orthochinoide.

o-Chinon.

2,5 g Brenzcatechin wurden in reinem, trockenem Äther (150 ccm) gelöst und zu einer Suspension von 10,5 g Silberoxyd und geglühtem Natriumsulfat (ca. 8 g) in wenig Äther von der gleichen Beschaffenheit gegeben. Das angewandte Silberoxyd entsprach der doppelten Menge des theoretisch geforderten und war, aus Silbernitrat gefällt, auf die bekannte Weise präpariert. Die Lösung wurde etwa eine Stunde lang an der Maschine geschüttelt. Aus dem vom Silberschlamm abfiltrierten Äther kristallisierte nach dem Einengen auf dem Wasserbade das o-Chinon in leuchtend hellroten durchsichtigen Tafeln aus. Diese wurden mit wenig Äther gewaschen und nach einstündigem Trocknen im Exsikkator analysiert.

0,1514 g Sbst.: 0,3680 g CO_2, 0,0524 g H_2O
0,1340 g Sbst.: 0,3272 g CO_2, 0,0456 g H_2O

$C_6H_4O_2$	Ber.: C 66,65	H 3,73
	Gef.: 66,29, 66,59	3,88, 3,81

Die Molekulargewichtsbestimmung des o-Chinons ist noch nicht ausgeführt worden. Die Bestimmung nach der Siedepunktsmethode mit Anwendung von Äther als Lösungsmittel, die zunächst ausführbar erschien, scheitert daran, dafs die einmal isolierten Kristalle des Chinons in Äther nur mehr langsam in Lösung zu bringen sind, während die Substanz bei längerem Kochen unter Abscheidung eines gelben Körpers teilweise Zersetzung erleidet. In Lösungsmitteln, die sich für die Gefrierpunktsmethode eignen, ist das o-Chinon aber viel zu schwer löslich.

In Benzol und Äther löst sich das o-Chinon ziemlich leicht in der Wärme, schwer in der Kälte. In Chloroform ist es leicht, in

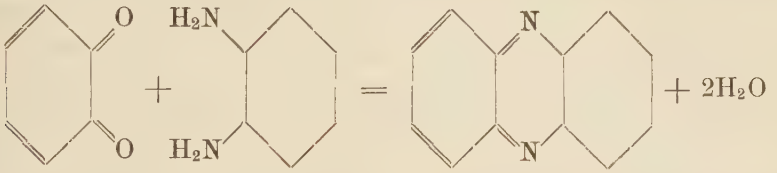
Aceton sehr leicht, in Petroläther gar nicht löslich. Auch in Wasser löst es sich zunächst unverändert, wie im allgemeinen bei Chinoiden tritt aber auch hier rasch Zersetzung ein. Die Lösungen sind alle pleochromatisch. Aus Äther läfst sich o-Chinon umkristallisieren. Auch aus Benzol gelingt dies, wenn dabei zu langes und hohes Erwärmen vermieden wird, da sich das o-Chinon dabei plötzlich in eine gelbe, in kleinen verfilzten Nadeln kristallisierende Substanz verwandelt, die bei 135° schmilzt und ganz andere Lösungsverhältnisse und Eigenschaften besitzt, jedoch noch nicht näher untersucht worden ist. Die Kristalle des o-Chinons zeigen geringe Haltbarkeit; schon im Laufe mehrerer Stunden oder höchstens eines Tages verblassen sie, werden undurchsichtig und wandeln sich endlich in schwarzbraune Produkte um. Diesen kann man durch Auskochen mit Chloroform den oben erwähnten gelben Körper entziehen, der beim Versetzen der filtrierten Chloroformlösung mit Gasolin in Flocken ausfällt. Das o-Chinon zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, es beginnt schon bei 60—70° sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen. In seinem allgemeinen Verhalten erinnert es an β-Naphtochinon, indem es wie dieses keinen Geruch besitzt und nicht flüchtig ist. Seine Oxydationswirkung auf andere Körper ist noch gröfser als die des p-Chinons. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht es sofort Jod frei, ebenso bläut es Guajaklösung[1]) sogleich. Durch Eintragen in wässerige schweflige Säure in der Kälte entstand eine farblose Lösung, der sich durch Aussalzen und Ausäthern reines Brenzcatechin in quantitativer Ausbeute entziehen liefs.

Eine gründlichere Untersuchung des o-Chinons ist erst in der allerjüngsten Zeit in Angriff genommen worden und ihre Vervollständigung bleibt vorbehalten. Sie trat in der vorliegenden Arbeit, bei der es sich hauptsächlich um die Anwendbarkeit der beschriebenen Oxydationsmethode und die Isolierung labiler Chinoide handelte, in den Hintergrund. Die wenigen Reaktionen, die ich mit dem o-Chinon ausführte, sind nur qualitativ untersucht worden, erheben also auch keinen Anspruch darauf, dafs sie unter den günstigsten Bedingungen ausgeführt worden sind.

Reaktion mit o-Phenylendiamin. Versetzt man eine ätherische Lösung von o-Chinon mit einer solchen von o-Phenylendiamin, so färbt sich die Flüssigkeit blutrot und zugleich scheidet sich aus der Lösung wenig eines schwarzbraunen Produktes aus. Filtriert man von diesem ab und verdampft die rote ätherische Lösung, so bleibt

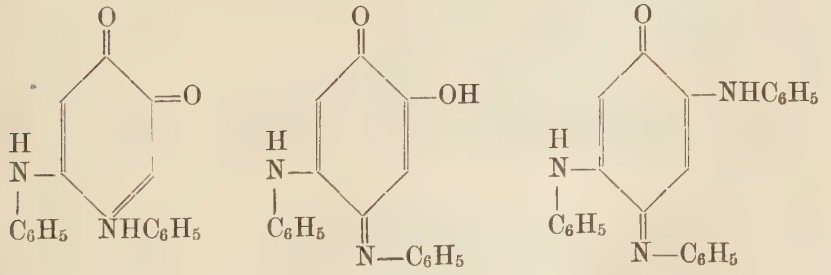
1) Chinonreaktion von Ed. Schaer, Berner Mitteil. 1867, 619.

ein schöner rotgelber Körper zurück, der sich allen Eigenschaften nach als Phenazin erwiesen hat. Dieses entsteht nach folgender Gleichung:



Die Substanz sublimiert in gelben Nadeln, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe und besitzt, einmal aus Alkohol umkristallisiert, den Schmelzpunkt 169° (Phenazin 170—171° Beilstein IV, 1000). C. L. Jackson und W. Koch[1]) erhielten bei der Behandlung der roten Chloroformlösung, in der sie o-Chinon annahmen, mit o-Phenylendiamin kein Phenazin.

Reaktion mit Anilin. Zu einer frisch bereiteten Lösung von o-Chinon in Eisessig wurden rasch, bevor noch Veränderung der dichroitischen Lösung wahrnehmbar war, einige Tropfen Anilin gegeben. Es entstand sofort eine tiefe Rotfärbung und das Reaktionsprodukt mit Anilin schied sich nach einiger Zeit in ziemlich reichlicher Menge aus. Der Rest wurde durch Wasser gefällt. Der aus Chloroform in dünnen braunroten Nadeln erhaltene Körper schmolz bei 199°, ist also identisch mit dem von Zincke und Hagen[2]) aus p-Chinon und Anilin in Eisessig erhaltenem Dianilidochinonanil. Jackson und Koch haben beim Erwärmen der Chloroformlösung von o-Chinon mit einem Überschufs von Anilin gleichfalls diese Substanz erhalten und versuchen ihre Bildung folgendermafsen zu erklären:



I. II. III.

1) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences; Vol. XXXVI pag. 202 (1900).

2) Ber. d. D. chem. Ges. 18, 787 (1885).

I entsteht durch Zusammenoxydieren von Anilin mit o-Chinon auf Kosten von zwei weiteren Molekülen Chinon, die zu Brenzcatechin reduziert werden; II ist ein Isomeres von I, III ein Kondensationsprodukt von II mit einem weiteren Molekül Anilin. Vielleicht darf man aber bei der energischen Oxydationswirkung des o-Chinons an eine direkte Bildung von p-Chinon aus Anilin denken, das sich dann in bekannter Weise mit einem Überschufs des Reagens kondensiert.

Reaktion mit Benzolsulfinsäure. Beim Eintragen von feingepulvertem o-Chinon in eine wässerige Lösung von 1 Mol. Benzolsulfinsäure bei gewöhnlicher Temperatur entfärbte sich das hellrote Pulver sehr rasch, wobei die Flüssigkeit milchig getrübt wurde und bei längerem Schütteln Abscheidung von weifsen Flocken eintrat. Ein erheblicher Teil des Reaktionsproduktes wurde aber als schwarze klebrige Masse erhalten, deren Reinigung schwierig ist. Die farblosen Flocken wurden in Wasser gelöst und daraus in glasglänzenden Nadeln abgeschieden, die Kristallwasser enthalten. Lufttrocken schmilzt die Substanz bei 110°, längere Zeit im Toluolbad getrocknet bei 147°. Es liegt demnach höchst wahrscheinlich das von O. Hinsberg und A. Himmelschein[1]) durch Oxydation von Brenzcatechin bei gleichzeitiger Gegenwart von Benzolsulfinsäure erhaltene o-Dioxydiphenylsulfon vor. Von diesem Körper geben die genannten Autoren an, dafs er Kristallwasser enthält, das gegen 117° entweicht, und dafs er kurze Zeit bei 100° getrocknet bei 143—145° schmilzt. Jackson und Koch haben diesen Körper nicht erhalten können. Das von ihnen aus der roten Chloroformlösung mit Benzolsulfinsäure erhaltene Reaktionsprodukt enthält kein Kristallwasser und schmilzt konstant bei 153°, ist somit identisch mit einer von Hinsberg[2]) durch Erwärmen eines Gemisches von Brenzcatechin mit Benzolsulfinsäure auf dem Wasserbade dargestellten Verbindung.

Eine Beobachtung, die auf die Bildung eines Chinhydrones hindeutet, konnte beim o-Chinon nicht gemacht werden. Selbst aus Lösungen, die noch viel unverändertes Brenzcatechin enthielten, sind oft sehr schöne Kristalle von o-Chinon gewonnen worden.

o-Chinondiimin.

2,5—3 g o-Phenylendiamin wurden in kleinen Portionen in eine stark gekühlte Suspension von 30 g Bleisuperoxyd in 400 ccm wasser-

1) Ber. d. D. chem. Ges. 29, 2025 (1896).
2) Ber. d. D. chem. Ges. 36, 112 (1903).

freien Äthers unter lebhaftem Schütteln eingetragen. Nach 15—30 Minuten war die Oxydation beendigt und die ätherische Lösung wurde von dem Bleischlamm abfiltriert. Sie war, wie eine o-Chinonlösung, dichroitisch, auch sehr hell und färbte die Haut tiefschwarz. Wie im theoretischen Teil des näheren ausgeführt wurde, ist eine Isolierung des o-Chinondiimines in fester Form niemals gelungen. Hier soll die Überführung in seine Polymerisationsprodukte, o-Azoanilin und Diaminophenazin, die auf verschiedene Weise ausgeführt wurde, besprochen werden.

Schüttelt man die helle ätherische Lösung mit Wasser durch, so nimmt sie fast momentan eine tiefdunkelrote Farbe an, wobei an das Wasser in geringer Menge ein farbloser Körper abgegeben wird, dessen genauere Untersuchung noch aussteht, von dem aber mit Sicherheit nachgewiesen wurde, dafs er o-Phenylendiamin nicht ist. Aufserdem enthält das Wasser noch Diaminophenazin. Dieses ist schon ein sekundäres Produkt, entstanden aus ursprünglich vorhandenem o-Chinondiimin. Den Beweis dafür liefern zwei Tatsachen. Die pleochromatische Lösung des primären Oxydationsproduktes gibt nämlich zunächst bei Anwendung von viel Wasser eine klare wässerige Lösung, erst nach einiger Zeit, besonders beim Stehen an der Luft, tritt unter Abscheidung von Diaminophenazin Trübung ein. Beide Erscheinungen entsprechen völlig dem Verhalten, wie es bei allen Chinoiden beobachtet und beschrieben wurde: mit viel Wasser tritt zunächst klare Lösung der unveränderten Substanz ein, bald aber Abscheidung flockiger, dunkler Produkte. Auch die Tatsache, dafs Diaminophenazin aus ätherischer Lösung durch eine grofse Menge Wasser völlig ausgeschüttelt werden kann, ist nicht ein Einwand, wie es zunächst wohl scheinen könnte, sondern bei näherem Zusehen ein weiterer Stützpunkt für die Annahme, dafs die ursprüngliche Lösung kein Diaminophenazin enthält. Während nämlich eine ätherische Lösung von Diaminophenazin an Wasser nur so viel Base abgibt, als dieses klar zu lösen vermag, entsteht beim Durchschütteln der o-Chinondiiminlösung mit Wasser eine Ausscheidung von Diaminophenazin. Dies ist aber ein wesentlicher Unterschied.

Die Hauptmenge der Polymerisationsprodukte befindet sich jedoch noch in der tiefroten ätherischen Schicht. Da sich keines der schliefslich ohne Nebenprodukte entstehenden Umwandlungsprodukte mit roter Farbe in Äther löst und auch ein Gemenge beider Lösungen nur eine hell rotgelbe Farbe besitzt, ist der Schlufs zwingend, dafs der rote Körper ein Vorprodukt des o-Azoanilins oder Diaminophenazins, viel-

leicht auch beider ist. Das Verhalten der ätherischen Lösung bestärkt diese Auffassung. Dampft man diese nämlich zur Trockene ein, so erhält man eine ziemlich beträchtliche Menge der kristallinisch erstarrenden Umwandlungsprodukte, die noch durch eine anhaftende schwarzrote Masse, welche nicht kristallisiert, verunreinigt ist. Nimmt man nun wieder mit Äther auf, so ist die Lösung zwar noch immer rot, aber bei weitem nicht mehr so intensiv. Daraus folgt aber, dafs das rote Zwischenprodukt sich beim Eindampfen der ätherischen Lösung gröfstenteils in die schliefslich isolierbaren Körper verwandelt hat. Diese Umwandlung ist jedoch beim Verdunsten des Äthers keine vollständige. Leicht wird eine solche aber erzielt bei Behandlung der roten ätherischen Lösung mit verdünnter Salzsäure. Schüttelt man mit wenig dieses Reagens tüchtig durch, so scheiden sich dunkle Flocken ab und die Farbe der ätherischen Schicht wird rötlichgelb. Macht man nun wieder alkalisch, so nimmt der Äther alles o-Azoanilin auf, während das Diaminophenazin wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther zum gröfsten Teil in Flocken zurückbleibt und abfiltriert wird. Die geringe Menge, welche im Äther gelöst bleibt, kann diesem durch Ausschütteln mit viel Wasser entzogen und nach starkem Einengen der wässerigen Lösung als schwer lösliches Chlorhydrat isoliert werden. Zieht man die Isolierung als freie Base vor, so kann man durch starkes Aussalzen der wässerigen Lauge das Diaminophenazin von neuem in Äther bringen. Durch die Behandlung mit verdünnter Salzsäure ist also der rote Körper vollständig umgewandelt worden und das o-Azoanilin und Diaminophenazin sind schon nach einmaligem Umkristallisieren rein.

Die Polymerisation kann auch durch mehrstündiges Kochen der ätherischen o-Chinoidlösung erfolgen. Immer entstand dabei eine dunkelrote Lösung, die sich nach dem Grade der bei längerem Erwärmen eintretenden Verwandlung des roten Zwischenproduktes aufhellte und schliefslich einen stark gelben Ton annahm. Die gänzliche Zerstörung des roten Körpers wurde auch hier zweckmäfsig mit verdünnter Salzsäure bewirkt.

Endlich liefs sich die Polymerisation des o-Chinondiimines noch durch sofortige Behandlung mit verdünnter Salzsäure herbeiführen.

Das Verhältnis der Ausbeute an o-Azoanilin und Diaminophenazin war verschieden je nach der Art, wie die Umwandlung des Diimines vorgenommen wurde. Im allgemeinen war die Ausbeute durch das eben geschilderte komplizierte Verfahren stark beeinträchtigt. Die Menge des o-Azoanilins war am gröfsten, wenn die Polymerisation

durch Kochen herbeigeführt wurde. Aus 5 g o-Phenylendiamin wurden so im besten Falle 3,2 g o-Azoanilin erhalten.

o-Azoanilin.

$NH_2C_6H_4N{=}NC_6H_4NH_2$.

o-Azoanilin ist in siedendem Alkohol leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich, ebenso in Benzol, sehr leicht in Äther und Aceton, in Wasser, auch in der Wärme sehr schwer. Die Lösungen sind in Verdünnung gelb, konzentriert gelbrot. Aus heifsem Alkohol oder Benzol läfst sich die Substanz umkristallisieren und bildet dann helianthinähnliche Blättchen mit starkem metallischen Glanze und kupfrigroter Farbe. Aus Salzen gefällt ist die Base ein orangerotes Pulver. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb mit grünlichem Stich. Der Schmelzpunkt des o-Azoanilins liegt bei 134°.

0,1269 g Sbst.: 0,3150 g CO_2, 0,0675 g H_2O
0,1428 g Sbst.: 34,0 ccm N (15,5°, 722 mm)
$C_{12}H_{12}N_4$ Ber.: C 67,85 H 5,70 N 26,45
Gef.: 67,70 5,95 26,39

Von der Base wurde auch das Molekulargewicht bestimmt und zwar a) nach der Siedepunktsmethode in Acetonlösung, b) nach der Gefrierpunktsmethode in Nitrobenzol.

a) 12,91 g Aceton 0,2145 g Sbst.: c 0,118°
0,4553 g Sbst.: c 0,268°
b) 11,19 g Nitrobenzol 0,1785 g Sbst.: c 0,54°
$C_{12}H_{12}N_4$ Ber.: M 210,64
Gef.: M a) 235,220, b) 207

Das o-Azoanilin ist eine schwache Base. Seine zweisäurigen Salze dissocieren in Wasser. Ihre färberischen Eigenschaften sind sehr gering. Auf tannierte Baumwolle zieht der Azokörper mit braungelber Farbe auf, viel schwächer als Chrysoidin.

Saueres Sulfat. Versetz man eine Lösung der Base in konzentrierter Schwefelsäure mit wenig Wasser, so fällt das sauere Sulfat in sehr schwach gefärbten Nadeln aus. Aus Wasser umkristallisiert bildet es lange gelbe Prismen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem leicht mit gelber Farbe löslich sind. Durch überschüssige Säure wird die Lösung noch aufgehellt. Die Reinigung der Base geschieht am bequemsten über dieses sauere Sulfat.

0,1576 g Sbst.: 0,1754 g Ba SO_4
$C_{12}H_{12}N_4 . 2H_2SO_4$ Ber.: S 15,70
Gef.: 15,32

o-Azoacetanilid $C_{12}H_{10}N_4(C_2H_3O)_2$ entsteht aus o-Azoanilin durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid. Dieses Diacetylderivat kristallisiert in langen, orangegelben, seideglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 271°. In absolutem Alkohol und in Benzol ist es in der Kälte sehr wenig löslich, in der Wärme schwer. Wasser löst es auch beim Kochen nicht.

0,1422 g Sbst.: 0,3383 g CO_2, 0,0697 g H_2O
0,1133 g Sbst.: 19,6 ccm N (15,5°, 719 mm)
$C_{16}H_{16}N_4O_2$ Ber.: C 64,81 H 5,44 N 18,95
Gef.: 64,88 5,48 19,10

Verbindung aus o-Phenylendiamin und Silbernitrat.

Für die Erklärung der Reaktionsfähigkeit, welche Phenylendiamine gegenüber Silberoxyd zeigen, bietet die Addition von Silbernitrat an das o-Diamin Interesse. Vermischt man stark gekühlte wässerige Lösungen der beiden Komponenten, so scheidet sich die Verbindung $C_6H_4(NH_2)_2 + AgNO_3$ in langen, farblosen glänzenden Nadeln aus, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

0,5140 g Sbst.: 0,2662 g AgCl (nach Carius)
$C_6H_8N_2 . AgNO_3$ Ber.: Ag 38,81
Gef.: 38,99

Das Additionsprodukt ist nur in trockenem Zustande ziemlich beständig; erwärmt man es mit Wasser, so tritt sofort Abscheidung von metallischem Silber ein, und das dunkelrot gefärbte Filtrat läfst das Nitrat des Diaminophenazins in roten Blättchen auskristallisieren, die in Wasser leichter löslich sind als das bekannte Chlorhydrat. Wie dieses enthält auch das salpetersauere Salz Kristallwasser, doch wurde eine exakte Bestimmung des Kristallgehalts nicht ausgeführt. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen Wert, der auf die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}N_4 . HNO_3 + H_2O$ stimmt:

0,1097 g Sbst.: 24,7 ccm N (19°, 722 mm)
$C_{12}H_{10}N_4 . HNO_3 + H_2O$ Ber.: N 24,35
Gef.: 24,56

Curriculum vitae.

Ich bin am 22. März 1880 zu Regenstauf in der Oberpfalz geboren als Sohn des Apothekers Dr. Adolf Pfannenstiel. Nach vierjährigem Besuche der Volksschule meines Heimatortes kam ich im Jahre 1890 auf das Kgl. humanistische Gymnasium zu Landshut, das ich im Juli 1899 absolvierte. Nach einer nur fünfmonatlichen Lehrzeit in einer Münchener Apotheke entschlofs ich mich zum Studium der Chemie, das ich seit dem Sommer 1900 ausschliefslich an der Kgl. Ludwig-Maximilians-Universität zu München betrieb. Meine anorganischen Arbeiten führte ich in der Abteilung von Herrn Prof. Dr. Oscar Piloty aus, unterzog mich im Dezember 1902 dem Verbandsexamen und siedelte dann in die organische Abteilung über, deren Vorstand Prof. Dr. Richard Willstätter war, unter dessen spezieller Leitung auch vorliegende Arbeit entstanden ist.